S. I. VOLFKOVICI ★ A. P. EGOROV ★ D. A. EPŞTEIN

TEHNOLOGIE CHIMICĂ GENERALĂ

I

EDITURA TEHNICĂ

S. I. VOLFKOVICI
A. P. EGOROV D. A. EPŞTEIN

TEHNOLOGIE CHIMICĂ GENERALĂ

SUB REDACŢIA ACADEMICIANULUI

S. I. VOLFKOVICI

Vol. I

TRADUCERE DIN LIMBA RUSĂ



EDITURA TEHNICĂ
1955



Manualul de tehnologie chimică generală (în două volume) se adresează studenților institutelor și facultăților de chimie tehnologică, cum și studenților facultăților de chimie ale universităților și institutelor politehnice. Cartea poate fi utilizată, ca îndreptar, de inginerii și tehnicienii din industrie și din institutele de cercetări științifice. In primul volum sînt descrise problemele generale ale tehnologiei chimice (materiile prime, problemele energetice, tehnologia apei și a combustibililor), obținerea gazelor, acizilor, bazelor, sărurilor, îngrășămintelor cum și procesele electrochimice etc.

С. И. ВОЛЬФКОВИЧ, А. П. ЕГОРОВ, Д. А. ЭПШТЕЙН

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Том I

Госхимиздат

МОСКВА 1958 ЛЕНИНГРАД

TABLA DE MATERII

PARTEA A DOUA

PRELUCRAREA TERMICĂ A COMBUSTIBILILOR

PARTEA A TREIA

SINTEZA ANORGANICA DE BAZA

PARTEA A PATRA

TEHNOLOGIA SARURILOR MINERALE

PARTEA A CINCIA

INDUSTRIILE ELECTROCHIMICE

PREFAȚA

In lucrarea de față sînt expuse bazele proceselor chimico-tehnologice și se dau noțiuni de teorie, schemele tip și principalele aparate de reacție din industria chimică, cum și proprietățile și utilizarea celor mai importante produse chimice. Aceste noțiuni sînt necesare oricărui chimist și inginer, pentru a-și face o idee despre industriile chimice, adică pentru a dobîndi un orizont tehnologic larg.

Un alt obiectiv al acestei lucrări este de a arăta, prin cîteva exemple, ordinea în care trebuie studiat fiecare proces chimico-tehnologic, modul de determinare a condițiilor fizico-chimice optime de fabricare, de alcătuire a schemei tehnologice a unui proces și de apreciere a principalelor caracteristici materiale și energetice ale acestuia.

Această lucrare de tehnologie chimică generală demonstrează studenților avantajele pe care economia socialistă planică le oferă pentru soluționarea problemelor tehnologice pe baza cooperării și combinării proceselor de fabricație, pe baza valorificării în mod complex a materiei prime și a energiei, însoțită de îmbunătățirea condițiilor de muncă, de anihilarea nocivității, de valorificarea deșeurilor de fabricație etc.

Lucrarea de față se numește tehnologie chimică generală deoarece are ca obiectiv examinarea celor mai generale, mai importante și principale baze ale proceselor de fabricație. La alcătuirea acestei lucrări s-a rezervat un spațiu, relativ restrîns, indicațiilor practice din domeniul calculelor și al studiului experimental al proceselor tehnologice, deoarece, în afară de cursul de bază, programa analitică prevede: 1) o practică efectuată în diferite uzine; 2) o practică în laborator, pentru familiarizarea cu controlul tehnic al fabricației și cu cercetările tehnologice cu o aparatură model și 3) lucrări individuale privind calculele tehnologice. In cazul unor institute de învățămînt superior, se prevede și întocmirea unui proiect tehnologic, în cadrul cursului.

Materialul descris în această lucrare este sistematizat, în mare măsură, după caracteristica decurgerii procesului, adică după caracteristica proceselor tehnologice tip. Această clasificare și generalizare a principalelor legi fizico-chimice, care stau la baza diferitelor grupe de procese tehnologice, înlesnește transmiterea experienței de la o ramură la alta și efectuarea unor paralele critice.

Din nefericire, clasificarea completă și succesivă a materialului în raport cu decurgerea procesului, alături de avantajele menționate, are și o serie de dezavantaje. In unele cazuri, schema tehnologică constă dintr-un număr mare de procese de fabricație eterogene. In aceste cazuri, respectarea strictă a clasificării în raport cu decurgerea procesului ar duce la întreruperea continuității expunerii unei scheme unitare de fabricație și la necesitatea de a examina diferitele trepte ale acestei scheme în capitole diferite ale lucrării.

Acest mod de descriere nu ar oferi o imagine armonioasă și continuă a procesului de fabricație a unui anumit produs. În cazul clasificării pe procese, respectate riguros, s-ar putea omite unele amănunte importante ale fabricației, a căror importanță devine limpede numai prin examinarea în ansamblu a procesului de fabricație.

*Aceste dificultăți au determinat pe autorii lucrării de față să conceapă descrierea pornind de la o clasificare combinată, bazată atît pe procesul tehnologic, cît și pe materia primă utilizată *).*

Aici este locul să se menționeze că respectarea consecventă a clasificării bazată pe decurgerea procesului după datele tehnologice stă la baza întocmirii cursului „Procese și aparate în tehnologia chimică", care, în deceniul 1930—1940, a fost separat de cursul „Tehnologia chimică generală" în școlile superioare din U.R.S.S., dar care a rămas, în fond, ca o parte organică a acestui curs. Aceste două cursuri se completează reciproc.

*Lucrarea de față caută să continue curentul inițiat la începutul secolului al XX-lea de profesorul Institutului Tehnologic din Petersburg, A. K. Krupski, de școala și continuatorii săi. După Marea Revoluție Socialistă din Octombrie, acest curent a găsit o largă răspîndire în U.R.S.S., fiind aplicat mai cu seamă la catedrele nou create pentru cursul de „Procese și aparate în tehnologia chimică" **).*

În ce privește conținutul și metoda de expunere a cursului de „Tehnologie chimică generală" trebuie avut în vedere că, pînă în momentul de față, există puncte de vedere diferite, neexistînd încă un punct de vedere unitar asupra problemei caracteristicilor care trebuie să stea la baza clasificării materialului concret al tehnologiei. Unii profesori universitari continuă să respecte clasificarea materialului după materia primă utilizată sau după utilizarea produsului, mod de clasificare adoptat în manualele vechi. Acest lucru se explică nu numai prin tradiție, ci și prin faptul că, în epoca noastră, tehnologia chimică, dintr-o disciplină descriptivă, conținînd noțiuni foarte vaste, însă prea puțin sistematizate, se transformă într-o știință care se bazează pe legi fizico-chimice și care utilizează, pe scară largă, disciplinele tehnice. Această transformare, care reprezintă o etapă istorică necesară în dezvoltarea fiecărei discipline științifice, în cazul tehnologiei chimice este încă departe de a se fi terminat. Trebuie menționat că, pentru unele capitole, această etapă este abia la început.

Considerații izvorîte din cerințele programei analitice și ale metodicii au obligat pe autorii lucrării de față să limiteze numărul obiectelor descrierii, eliminînd din numărul uriaș, în neîncetată creștere, al fabricațiilor chimice actuale, procesele mai puțin principiale și mai puțin importante din punct de vedere practic, deoarece, „pierzîndu-te în amănunte, nesocotești esențialul". Autorii nu au putut, totuși, să se limiteze numai la legile generale și la schemele tip ale proceselor, excluzînd toate amănuntele regimului tehno-

---

*) În unele cazuri, clasificarea bazată pe materia primă utilizată a fost înlocuită prin clasificarea bazată pe utilizarea produsului.

**) Acest curent datează de la începutul secolului al XIX-lea, cînd profesorul F. A. Denisov, de la Universitatea din Moscova, a editat volumul „Manual fundamental de chimie tehnologică sau al lucrărilor, mijloacelor, aparatelor și mașinilor utilizate în diferitele arte tehnice" (1828). În acea carte s-a rezervat o parte specială „Tehnologiei generale". În această parte sînt descrise principalele procese, utilaje și aparate utilizate în fabricațiile chimice; în a doua parte a acelei cărți sînt descrise diferitele procese de fabricație „de la început pînă la sfîrșit".

logic și ilustrațiile cifrice ale indicilor tehnici, la analiza materiei prime și a produselor etc. In acest caz, studentul ar putea rămîne cu impresia că o serie de soluții tehnologice sînt lipsite de temei, ceea ce ar scădea nivelul expunerii.

Totuși, pentru ca datele concrete speciale ale numeroaselor și variatelor procese de fabricație să nu pericliteze asimilarea noțiunilor tip, principale, ale tehnologiei chimice, este necesar ca cititorul să deosebească principalul de secundar. In această privință, profesorii trebuie să acorde studenților un ajutor metodic.

*Spre deosebire de majoritatea lucrărilor anterioare, descrierea diferitelor procese tehnologice din această lucrare este precedată de o serie de noțiuni generale. Se dau principalele noțiuni și definiții tehnologice, concepțiile privind schemele produselor tehnologice și aplicarea legilor fizico-chimice fundamentale, metodele de valorificare a materiei prime și a energiei, principalele etape ale istoriei tehnologiei chimice și tendințele actuale ale dezvoltării ei *). Atît la capitolul general despre principalele etape ale dezvoltării tehnicii chimice, cît și la începutul descrierii diferitelor grupe de procese tehnologice, se indică unele date istorice privind originea și dezvoltarea principalelor fabricații, descoperirile și invențiile epocale. Din capitolele lucrării de față, reiese cît de mare este contribuția creatoare adusă dezvoltării tehnologiei chimice de știința și tehnica rusă și sovietică. Deoarece capitolele dedicate problemelor generale ale tehnologiei chimice precedează descrierea proceselor tehnologice concrete, se recomandă cu insistență studenților să citească de două ori partea generală a manualului, înainte și după studiul tuturor capitolelor speciale.*

Dată fiind marea amploare și rolul excepțional pe care îl joacă în U.R.S.S. lucrările științifice și lucrările de proiectare, în lucrarea de față se acordă o deosebită importanță acestei probleme.

*Intr-o serie de capitole se dau principalele noțiuni privind caracteristicile diferitelor materiale și utilizarea lor pentru construirea aparaturii chimice, deoarece proiectarea aparaturii necesare proceselor de fabricație, iar în unele cazuri chiar și posibilitatea realizării procesului tehnologic, depind foarte mult de alegerea materialelor **).*

In capitolele despre metale, silicați, rășini și cauciuc, mase plastice, materiale de importanță deosebit de mare pentru proiectarea aparaturii chimice, s-a acordat o atenție specială acestor probleme.

Aparatura tip a industriilor chimice, în special aparatura mecanică și termică, a fost descrisă în mod foarte succint, pentru a se evita, astfel, o repetare a lucrării „Procese și aparate în tehnologia chimică". S-a acordat o deosebită atenție descrierii aparatelor de reacție, care se deosebesc mult de reactoarele tip (de exemplu băi de electroliză, aparate de cataliză, cuptoare industriale etc.).

Volumul mare al lucrării de față se datorește materialului descris, care este foarte vast, și este justificat de posibilitatea folosirii manualului în

---

*) Datele istorice sînt redate numai în lumina obiectivelor acestei lucrări, deoarece istoria tehnologiei chimice trebuie să facă obiectul unui manual special.

**) Importanța covîrșitoare a problemei materialelor pentru aparatura chimică a dus la crearea unei discipline tehnico-științifice speciale „Rezistența chimică a materialelor", care are ca obiect studiul problemelor de coroziune cum și a problemelor de stabilitate termică și de rezistență mecanică a diferitelor materiale.

institute și în facultăți diferite din punctul de vedere al tipului și al profilului lor. În funcție de profilul școlii superioare și în funcție de numărul de ore rezervate pentru studiul cursului de tehnologie chimică generală, se pot indica studenților capitolele a căror cunoaștere nu este obligatorie. În această lucrare, datele cu caracter special sînt tipărite cu litere mici.

În primul volum, partea generală a lucrării (capitolele I, II, III, IV și V), cum și capitolele XIV, XV și XVI (subcapitolul 1) sînt scrise de S. I. Volfkovici, capitolele XVI (subcapitolele 2, 3, și 4), XVII, XVIII și XIX — de A. P. Egorov, iar capitolele VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII și XIII — de D. A. Epștein.

Autorii mulțumesc pe această cale lui S. V. Benkovski, P. A. Semenov, P. M. Lukianov, K. M. Malin, I. E. Vilnianski, V. I. Klassen, L. M. Cernom, A. M. Dubovițki, N. N. Postinikov, A. I. Șereșevski, N. I. Cernojukov, N. A. Figurovski, M. S. Șkrob, A. L. Ianșin, S. I. Sklearenko și K. V. Cimutov, pentru indicațiile și observațiile prețioase.

La întocmirea lucrării de față, autorii au avut de întîmpinat o serie de dificultăți, fapt care s-a răsfrînt poate asupra expunerii materialului. Din acest motiv, orice părere a studenților și a profesorilor, cum și toate observațiile și propunerile practice care vor putea duce în viitor la o îmbunătățire a acestei lucrări, vor fi primite cu recunoștință.

S. I. VOLFKOVICI

PARTEA ÎNTÎI

PROBLEMELE GENERALE ALE TEHNOLOGIEI CHIMICE

CAPITOLUL I

NOȚIUNI FUNDAMENTALE

1. OBIECTUL TEHNOLOGIEI CHIMICE

Tehnologia *) studiază *procedeele* și *procesele de prelucrare a materiei prime în obiecte de consum* și *mijloacele de producție.* În cursul acestor procese, compoziția și proprietățile materialelor inițiale se modifică. Din această cauză, unele procese tehnice, de exemplu obținerea minereurilor, transportul, telefonia etc., nu fac parte din domeniul tehnologiei. În schimb, elaborarea fontei, fabricarea obiectelor metalice, fabricarea acidului sulfuric, a hîrtiei, zahărului, a produselor din piele, sînt exemple tipice de procese tehnologice. Așadar, tehnologia nu este decît o parte a tehnicii.

Una din principalele caracteristici ale tehnologiei moderne este faptul că ea studiază *fabricarea în masă a produselor.*

În mod obișnuit, tehnologia se subdivide în tehnologie mecanică și în tehnologie chimică. Tehnologia *mecanică* cuprinde acea parte a tehnologiei care studiază procesele ce duc la modificarea aspectului sau al formei **) materialului (aceste procese se realizează, în special, prin operații mecanice). Tehnologia *chimică* cuprinde acea parte a tehnologiei care studiază *procesele de modificare a compoziției și a structurii interne a substanței, procese realizate prin reacții chimice.*

În fond, această împărțire este convențională, deoarece în multe cazuri nu este posibil să se delimiteze domeniul tehnologiei mecanice de domeniul tehnologiei chimice. Pentru exemplificare, este suficientă referirea la obținerea majorității metalelor. În acest caz, operațiile chimice și mecanice sînt adeseori combinate, ca și la fabricarea materialelor de construcție, a hîrtiei, a produselor textile etc.

Tehnologia utilizează pe scară largă și în mod sintetic metodele fizicii, chimiei, chimiei fizice, mecanicii, termotehnicii, electrotehnicii și a unei serii de alte discipline teoretice inginerești și economice. Ea studiază procedeele de realizare a proceselor fizice și chimice în condiții tehnico-economice concrete, acordînd o deosebită atenție *utilității economice* a proceselor respective.

Aprecierea caracterului economic al diferitelor procese de fabricație, în vederea comparării utilității lor pentru economia națională, a stabilirii investițiilor simultane pentru organizarea întreprinderii respective, a determinării prețului de cost al produselor și a soluționării altor probleme tehnico-economice, este o sarcină deosebit de importantă a tehnologiei.

---

*) Cuvîntul „*tehnologie*" este alcătuit din cuvintele grecești „tehnos" = artă sau meșteșug și „logos" — știință; cuvîntul „tehnologie" înseamnă, deci, știința despre meșteșuguri. Acest cuvînt are o origine relativ nouă și a fost introdus din anul 1772.

**) Schimbarea formei este adeseori însoțită de o schimbare esențială a caracteristicilor fizice ale materialului.

Tehnologia are ca sarcină proiectarea și alegerea condițiilor, a schemelor și a tipurilor de procese de fabricație și a operațiilor auxiliare, cum și stabilirea construcțiilor și alegerea materialelor pentru aparatură și mașini.

Soluționarea problemei privind materialele indicate la construirea aparaturii este legată de necesitatea de a crea o aparatură nu numai cu rezistență mecanică, ci și cu stabilitate chimică și termică. În actuala etapă a tehnicii, problema materialelor pentru aparatură capătă o importanță deosebit de mare.

Date fiind proporțiile producției pe scară industrială, realizarea proceselor continue și mecanizate, iar în unele cazuri și a proceselor automatizate, este o sarcină importantă a tehnologiei.

Trebuie avut în vedere că trecerea de la lucrările de laborator la producția pe scară industrială reprezintă, adeseori, o modificare a calității; trecerea de la reactanții chimic puri la materii prime naturale, în mare măsură impurificate, trecerea la aparate cu funcționare continuă, construite din alte materiale decît cele de laborator etc., duc la alți indici tehnico-economici ai procesului, în comparație cu cercetarea de laborator, iar în unele cazuri și la alte rezultate chimice.

Indicii principali care caracterizează un proces tehnologic din punct de vedere tehnico-economic sînt: 1) consumul de materie primă și de energie, pentru unitatea de produs; 2) randamentul și calitatea produsului; 3) intensitatea procesului de producție; 4) investițiile de capital necesare producției; 5) prețul de cost al produselor.

Pe baza analizei critice și comparative din punct de vedere tehnico-economic, tehnologia stabilește condițiile cele mai avantajoase pentru realizarea diferitelor procese sau operații.

Pentru realizarea rațională a procesului de fabricație și, în consecință, pentru crearea unui regim tehnologic just și constant, au importanță hotărîtoare organizarea muncii și conducerea producției, cum și realizarea unui control cît mai rapid și mai sistematic al proceselor tehnologice, al calității materiei prime și al produselor. Una din sarcinile importante ale tehnologiei industriei socialiste este asigurarea unor condiții de muncă igienică și lipsită de pericol.

În tehnologie sînt inseparabile elementele calitative și cele cantitative; tehnica este inseparabilă de economie, analiza — de sinteză, iar condițiile optime ale proceselor sînt determinate de întregul complex de factori tehnici și economici, în legătura lor reciprocă.

În condițiile societății socialiste, tehnologia chimică se bazează pe ultimele realizări ale științei, tehnicii și experienței avansate în producție, și asigură creșterea producției în concordanță cu necesitățile economiei naționale, a cărei dezvoltare este determinată în U.R.S.S. de legea economică fundamentală a socialismului, descoperită de I. V. Stalin. Principalele trăsături și cerințe ale acestei legi sînt formulate de I. V. Stalin în modul următor: „asigurarea satisfacerii maxime a nevoilor materiale și culturale mereu crescînde ale întregii societăți, prin creșterea și perfecționarea neîntreruptă a producției socialiste pe baza tehnicii celei mai înalte“ *). Această lege definește și căile dezvoltării industriei chimice, care ocupă un loc de frunte în sistemul economiei socialiste.

---

*) *I. V. Stalin*, Problemele economice ale socialismului în U.R.S.S., Editura pentru literatura politică, 1953, pag. 40.

2. CLASIFICAREA PROCESELOR TEHNOLOGICE

Procedeele și mijloacele tehnologiei chimice sînt utilizate în industria chimică, în industria metalurgică, a materialelor de construcție, a sticlei, în industria de prelucrare a combustibililor, industria textilă, a pielăriei și în numeroase alte ramuri industriale.

Mai jos sînt enumerate principalele ramuri ale industriei chimice și ramurile înrudite, în felul în care aceste ramuri s-au format din punct de vedere istoric în viața economică.

Industria produselor anorganice

Industria chimică de bază (fabricarea acizilor, a bazelor, a sărurilor, a îngrășămintelor minerale).

Fabricarea produselor anorganice fine (elemente rare, reactivi, produse farmaceutice).

Industria electrochimică (fabricarea clorului, a hidrogenului, a hidroxizilor alcalini, a metalelor etc.).

Metalurgia (siderurgia, metalurgia neferoasă, obținerea metalelor nobile și rare).

Industria silicaților și a lianților (sticlă, cimenturi, produse ceramice etc.).

Fabricarea vopselelor și a pigmenților minerali.

Industria produselor organice

Sinteza organică de bază (fabricarea alcoolilor, a acizilor, esterilor, chimizarea gazului metan, prelucrarea oxidului de carbon, a hidrogenului, a etilenei etc.).

Fabricarea produselor intermediare și a coloranților.

Sinteza organică fină (fabricarea produselor farmaceutice, a reactivilor, a insectofungicizilor organici etc.).

Fabricarea produselor macromoleculare (mase plastice, fibre sintetice și artificiale, cauciuc sintetic și substanțe care formează pelicule).

Prelucrarea combustibililor (țiței, cărbune, lemn, turbă etc.).

Fabricarea produselor alimentare (zahăr, hidrați de carbon, grăsimi, proteine, produse ale biochimiei tehnice, acid acetic, vinuri etc.).

Această enumerare nu epuizează, firește, toată diversitatea de ramuri ale industriei chimice existente; astfel, din lista de mai sus lipsește fabricarea gazelor comprimate, a produselor electrotermice și altele, care, pe măsura dezvoltării lor, formează noi ramuri industriale.

Reunirea de diferite fabricații într-o ramură industrială este cu totul convențională; ea oglindește diferitele caracteristici de clasificare și de dezvoltare istorică, fără să ofere totdeauna o imagine clară despre fabricațiile care se referă la ramura industrială respectivă.

Trebuie menționat că subîmpărțirea întreprinderilor industriale chimice în fabrici de produse anorganice (minerale) și în fabrici de produse organice începe să piardă, treptat, însemnătatea practică, deoarece majoritatea marilor fabrici chimice moderne utilizează în mod variat și multilateral resursele energetice și de materii prime, producînd atît produse anorganice cît și produse organice. În afară de aceasta, numeroase fabricații anorganice și organice sînt foarte asemănătoare între ele, în ce privește metodele, schemele tehnologice și aparatura utilizată.

Procesele din tehnologia chimică pot fi clasificate după diferite criterii: după materia primă utilizată, după produsele fabricate (după consumatorul lor sau după caracteristicile lor comerciale), după faza sau starea de agregare a reactanților, după caracteristicile fizico-chimice ale sistemelor de

reacţie, după natura energiei utilizate în procesul de fabricaţie, după caracteristicile aparaturii utilizate etc.

În raport cu materia primă utilizată, tehnologia chimică poate fi subîmpărţită în tehnologia prelucrării materiei prime (minerală, vegetală şi animală), tehnologia cărbunelui, a ţiţeiului etc.

În raport cu utilizarea produselor, sau pe baza caracteristicilor comerciale, tehnologia chimică se subdivide în tehnologia îngrăşămintelor minerale, a materiilor colorante, a produselor farmaceutice, a produselor alimentare, a combustibililor sintetici etc.

În raport cu faza sau cu starea de agregare a reactanţilor, tehnologia poate fi subîmpărţită în tehnologia sistemelor lichide, gazoase, solide şi polifazice. Această clasificare se aplică rar în literatura didactică, deşi ea prezintă numeroase avantaje în studiul bazelor fizico-chimice ale proceselor tehnologice.

Clasificarea chimică a proceselor tehnologice poate fi alcătuită ţinîndu-se seamă de grupele sistemului periodic al elementelor *), sau pe baza unei alte sistematizări asemănătoare. Astfel, se poate vorbi de tehnologia metalelor alcaline, de tehnologia metalelor grele, de tehnologia halogenilor etc.

Uneori, autorii încearcă să clasifice tehnologia după tipurile reacţiilor şi ale proceselor chimice care stau la baza lor, de exemplu procese de reducere, de oxidare, clorurare, sulfonare, descompunere, electroliză etc.

D. A. Epştein a propus o clasificare tehnologică a reacţiilor chimice pe baza caracteristicilor fizico-chimice ale sistemelor respective **).

Considerînd caracteristicile tehnice principale şi condiţiile optime ale procesului tehnologic ca fiind funcţiuni ale proprietăţilor chimice şi fizico-chimice ale sistemelor, D. A. Epştein clasifică, după starea de echilibru şi numărul de sensuri, şase categorii principale de procese chimice: 1) procese simple unilaterale; 2) procese simple bilaterale reversibile; 3) procese simple bilaterale ireversibile; 4) procese complexe unilaterale; 5) procese complexe bilaterale reversibile; 6) procese complexe bilaterale ireversibile.

Din categoria proceselor simple fac parte, după clasificarea lui Epştein, toate procesele în care se produce o singură reacţie chimică (indiferent dacă această reacţie are loc, în mod practic, pînă la capăt, sau este limitată de starea de echilibru). Din categoria proceselor complexe fac parte acelea în care au loc reacţii chimice concomitente, paralele sau consecutive. Prin reacţii unilaterale se înţeleg reacţiile care nu sînt limitate de starea de echilibru a întregului domeniu de condiţii care se examinează; prin reacţii bilaterale se înţeleg reacţiile a căror desfăşurare este limitată de starea de echilibru. Reacţiile ireversibile se caracterizează prin imposibilitatea practică de a se crea condiţii pentru deplasarea echilibrului într-un anumit sens. Reacţiile reversibile se caracterizează prin necesitatea şi posibilitatea practică de a deplasa echilibrul într-un anumit sens.

Pentru fiecare din aceste categorii de reacţii au fost stabilite legi care determină variaţia valorilor optime ale parametrilor fizico-chimici, în funcţie de proprietăţile sistemului. Această clasificare tehnologică a reacţiilor chimice, care corespunde concepţiilor ştiinţifice moderne, a fost elaborată pentru moment numai pentru un anumit grup de reacţii; în momentul de faţă se continuă elaborarea acestei clasificări tehnologice pentru diferite ramuri ale tehnologiei chimice.

În raport cu caracteristicile aparaturii utilizate, tehnologia poate fi subîmpărţită, de exemplu, în tehnologia mărunţirii şi măcinării, tehnologia separării fazelor, tehnologia proceselor termice şi a altor procese fizice.

---

*) După părerea autorului, chimiştii tehnologi au sarcina importantă şi atractivă de a aplica sistemul periodic a lui Mendeleev nu numai la clasificarea proceselor din tehnologia chimică (lucru pe care a încercat să-l facă profesorul K. G. Dementiev în cartea „Curs de chimie tehnologică", în anul 1918 etc.), ci şi la elaborarea ştiinţifică a unor metode raţionale de prelucrare chimică a materiilor prime naturale.

**) *D. A. Epştein*, Clasificarea reacţiilor chimice în legătură cu determinarea condiţiilor optime ale proceselor tehnologice, JPH 19, nr. 10—11, 1125 (1946); 24, nr. 7, 770 (1951).

Această clasificare nu ține seamă, de obicei, de natura proceselor chimice; ea se aplică la procese și aparate, cuprinzînd, în special, procesele mecanice, termice și electrice.

În literatura tehnologică se pot găsi încercări de a clasifica tehnologia pe baza aproape a tuturor caracteristicilor enumerate mai sus; trebuie menționat, însă, că, pînă în momentul de față, nimeni nu a reușit să elaboreze o clasificare conducîndu-se cu strictețe numai după una din caracteristicile enumerate. Acest lucru se explică prin caracterul convențional al majorității clasificărilor și prin dificultăți de ordin metodic. De aceea, materialul concret al tehnologiei se clasifică, de obicei, în același timp (combinat) pe baza a două-trei caracteristici diferite.

În lucrarea de față a fost ales un sistem combinat de clasificare a materialului, alcătuit, în special, pe baza caracteristicilor procesului și ale materiei prime.

3. CELE MAI IMPORTANTE NOȚIUNI ȘI DEFINIȚII TEHNOLOGICE

Tehnologia chimică se bazează, în special, pe teorii chimice, fizice și fizico-chimice; din acest motiv, ea utilizează, pe scară largă, legile și terminologia corespunzătoare. Alături de terminologia fizică și chimică, tehnologia utilizează pe scară largă terminologia inginerească generală; în afară de aceasta, însă, ea a elaborat, o serie de teorii și de termeni proprii.

Utilizînd legile fizico-chimice, tehnologia definește domeniile și limitele aplicabilității lor în scopuri practice, introducînd corecțiile necesare. Uneori, tehnologia utilizează, prin analogie, ipotezele fizico-chimice și diferitele constante, alteori interpolează și extrapolează datele experimentale sau cele obținute prin calcul, existente în literatură. Principalele generalizări și principii ale chimiei fizice sînt utilizate în tehnologie pentru a stabili desfășurarea proceselor și pentru a găsi modul în care trebuie procedat pentru a soluționa problemele tehnologice; constantele și formulele fizico-chimice sînt considerate legi limită, către care trebuie să se tindă.

Prima parte, principală și obligatorie a fiecărui calcul tehnologic sau proiect, este *calculul materialelor,* al raporturilor cantitative a maselor de reactanți; cu alte cuvinte, stabilirea normelor de consum a materiei prime, cum și cantitatea de produse finite, de produse intermediare și de deșeuri de fabricație, care se vor obține. Cum se știe din cursurile de chimie, aceste calcule se bazează de obicei pe stoechiometrie, adică se efectuează în conformitate cu ecuațiile reacțiilor respective.

În tehnologie, majoritatea calculelor materialelor este bazată, de asemenea, pe stoechiometrie; trebuie menționat, însă, că în practica de proiectare și în practica de producție se aduc modificări și completări importante acestor calcule.

Caracteristicele calculelor tehnologice sînt următoarele.

1. Complicarea calculelor stoechiometrice, prin faptul că trebuie să se țină seamă de compoziția materiei prime și a produselor finite, în conformitate cu datele analizei (spre deosebire de stoechiometrie, care operează în special cu substanțe chimice pure); trebuie calculate nu numai relațiile cantitative dintre reactanți și produsele finite, ci și compoziția acestora din urmă.

2. Necesitatea de a se ţine seamă de întreg ansamblul de condiţii fizice, fizico-chimice şi de altă natură, care influenţează viteza cu care se desfăşoară reacţia, cum şi de durata operaţiilor auxiliare, de dimensiunile şi de capacitatea de producţie a aparaturii, de gradul de folosire a timpului de producţie (de exemplu, lucrul într-un schimb sau în trei schimburi, 330 sau 365 zile lucrătoare pe un an etc.). Cînd se cercetează posibilitatea intensificării procesului de producţie, este necesar să se ţină seamă adeseori de aşa-numitele „strangulări" ale aparaturii, care împiedică utilizarea maximă a acesteia.

3. In multe cazuri, calculele se complică din cauza necesităţii de a reprezenta diferitele faze sau trepte ale unui proces complex şi continuu, care, adeseori, decurge în mod ciclic, în contracurent etc. (v. pag. 30).

4. Utilizarea pe scară largă a formulelor aproximative şi empirice, a tabelelor, diagramelor, nomogramelor *) şi a altor metode de reducere şi de simplificare a calculelor. Adeseori este necesar să se utilizeze date experimentale sau practice (empirice). De exemplu, datele analizei fizico-chimice a sistemelor în echilibru, reprezentate adeseori sub formă de diagrame „compoziţie — proprietăţi", sînt utilizate la calculul separării sărurilor din soluţii, la evaporarea şi la răcirea soluţiilor, la calculele proceselor metalurgice, ale prelucrării silicaţilor etc. Aceste date, cum şi date asemănătoare, trebuie utilizate ţinîndu-se seamă de viteza de reacţie, de influenţa impurităţilor însoţitoare, cum şi de alţi factori care pot provoca o abatere a condiţiilor procesului tehnologic, în raport cu datele experimentale sau cu cele obţinute prin calcul.

5. La efectuarea calculelor se utilizează nu numai unităţi de măsură chimice şi fizice, ci şi unităţi de măsură tehnice şi economice. De exemplu, concentraţia soluţiilor se exprimă uneori în grade Baumé; conţinutul în Na_2O al sodei se exprimă în grade Gay-Lussac; calitatea materiilor colorante azoice se caracterizează prin indicele de azotit etc.

Bilanţul materialelor

Pe baza calculului materialelor, care se efectuează în special cu ecuaţiile stoechiometrice ale reacţiilor, se alcătuieşte bilanţul materialelor **) al procesului de fabricaţie.

Orice bilanţ al materialelor se bazează pe legea conservării materiei; cantitatea de substanţe introduse în procesul de fabricaţie trebuie să fie totdeauna egală cu suma cantităţilor de produse finite, de produse intermediare şi de deşeuri, care se obţin ca rezultat al reacţiei. Bilanţul materialelor se exprimă sub forma unei ecuaţii, sau a unei tabele, care constă din două părţi: partea substanţelor introduse şi partea substanţelor obţinute şi a pierderilor. Pentru o mai bună ilustrare, bilanţurile se reprezintă adeseori sub formă de diagrame (fig. 1).

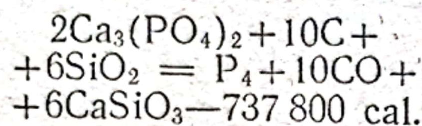
Bilanţul materialelor poate fi alcătuit în raport cu unitatea de materie

*) Nomogramele sînt reprezentări grafice ale variaţiei funcţionale, care permit ca valoarea căutată să se găsească cu uşurinţă, pe baza unei serii de valori a altor mărimi.

**) Cuvîntul „bilanţ" provine de la cuvîntul latin bilanx-cîntar cu două talere.

primă, sau cu unitatea de produs *), sau, în sfîrșit, pentru un aparat, o mașină sau o instalație, în unitatea de timp.

Pentru exemplificare, este reprezentată forma generală, simplificată, a bilanțului materialelor la fabricarea fosforului prin reducerea și sublimarea fosforului obținut într-un cuptor electric, în cazul unei șarje **) compusă din: fosfat de calciu (apatit sau fosforit), cocs și nisip. Procesul are loc conform schemei:



$$2Ca_3(PO_4)_2+10C+6SiO_2 = P_4+10CO+6CaSiO_3-737\,800 \text{ cal.}$$

În tabela 1 se redă schema simplificată a bilanțului; bilanțul real conține o serie de capitole suplimentare, care țin seama, într-un mod mai complet, de compoziția materiei prime și de desfășurarea diferitelor reacții între componenții acesteia.

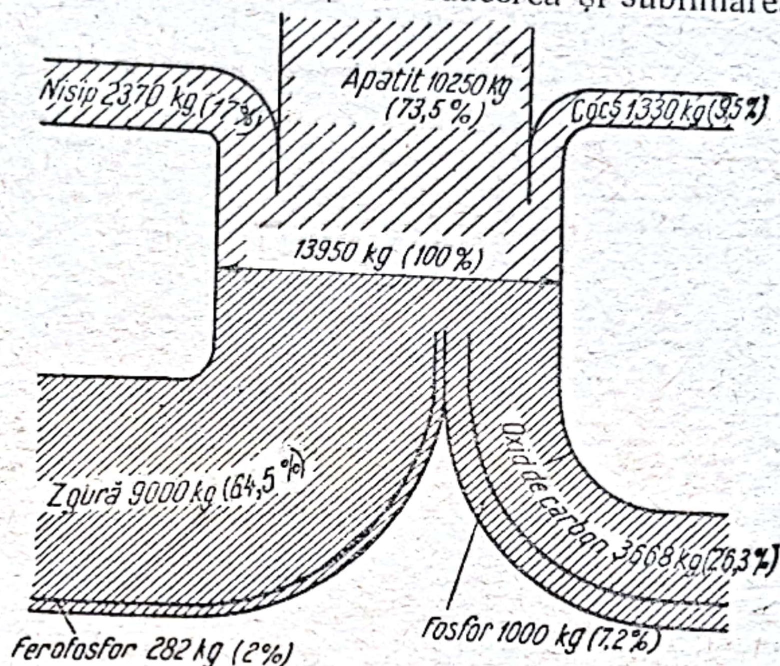


Fig. 1. Diagrama bilanțului materialelor la fabricarea fosforului (pentru 1 t de produs)

Pe baza bilanțului materialelor se determină consumul de materii prime și cantitățile de produse finite, de produse intermediare și de deșeuri, care se obțin, raportate la unitatea stabilită. În afară de aceasta, bilanțul materialelor permite să se controleze dacă evidența materialelor, analizele și măsurările, au fost corecte.

Tabela 1

Bilanțul materialelor la fabricarea fosforului (pentru 1 t de produs)

Materiale intrate	kg	%	Materiale ieșite	kg	%
Apatit (28% P_2O_5) .	10 250	73,5	Fosfor	1 000	7,2
Cocs (80% carbon) .	1 330	9,5	Ferofosfor	282	2,0
Nisip (95% SiO_2) . .	2 370	17,0	Oxid de carbon și alte gaze	3 668	26,3
			Zgură	9 000	64,5
Total . . .	13 950	100,0	Total . . .	13 950	100,0

Bilanțul poate fi alcătuit pe baza datelor evidenței tehnice, analitice și de materiale (consumul de materii prime, randamentul de produse etc.), a secției, sau a întregii întreprinderi industriale. Dacă între cantitatea de substanțe introduse și cea de produse obținute există o diferență, aceasta înseam-

*) Bilanțul materialelor se raportează uneori la un component oarecare al reacției sau al procesului, de exemplu la cantitatea, în greutate, de apă evaporată, sau de combustibil consumat.

**) Prin șarjă se înțelege amestecul de reactanți solizi, care se introduce în cuptor.

nă că controlul materialelor a fost greșit (evidența materiei prime și a produselor, sau analiza lor chimică), calculele efectuate nu sînt corecte, sau, în sfîrșit, că în procesul de fabricație se produc pierderi necontrolate.

Este foarte indicat ca toate capitolele bilanțului materialelor să nu fie exprimate numai în unități de greutate, sau în unități de volum, ci și în procente, care indică într-un mod mai clar gradul de utilizare a materiei prime în raport cu limita maximă care poate fi atinsă, sau cu cea teoretică, și astfel înlesnește aprecierea materialului pe bază de cifre.

Bilanțul materialelor poate fi privit ca o ecuație cu o necunoscută, din care poate fi determinat unul din materialele intrate sau ieșite. Astfel, dacă nu s-ar cunoaște cantitatea de bioxid de siliciu, sub formă de nisip (x), care a fost consumată pentru a obține 1 t de fosfor (în cuptorul electric), în cazul exemplului de mai sus, această valoare s-ar putea calcula cu ecuația bilanțului materialelor:

$$\underbrace{x + 10\,250 + 1\,330}_{\text{introdus}} = \underbrace{13\,950}_{\text{obținut}}$$

$$x = 2\,370 \text{ kg}$$

Bilanțul termic

După un principiu similar se întocmesc bilanțurile energetice (mai ales bilanțul termic și electroenergetic), bazate pe legea conservării energiei.

În bilanțul termic se consideră, de obicei, drept căldură introdusă, următoarele: 1) cantitatea de căldură dezvoltată de reacțiile chimice exotermice; 2) cantitatea de căldură fizică adusă de substanțele încălzite care reacționează; 3) cantitatea de căldură introdusă în proces, din exterior.

Drept căldură consumată se consideră: 1) cantitatea de căldură absorbită în procesele endotermice; 2) cantitatea de căldură evacuată cu produsele de reacție; 3) pierderile de căldură în mediul înconjurător.

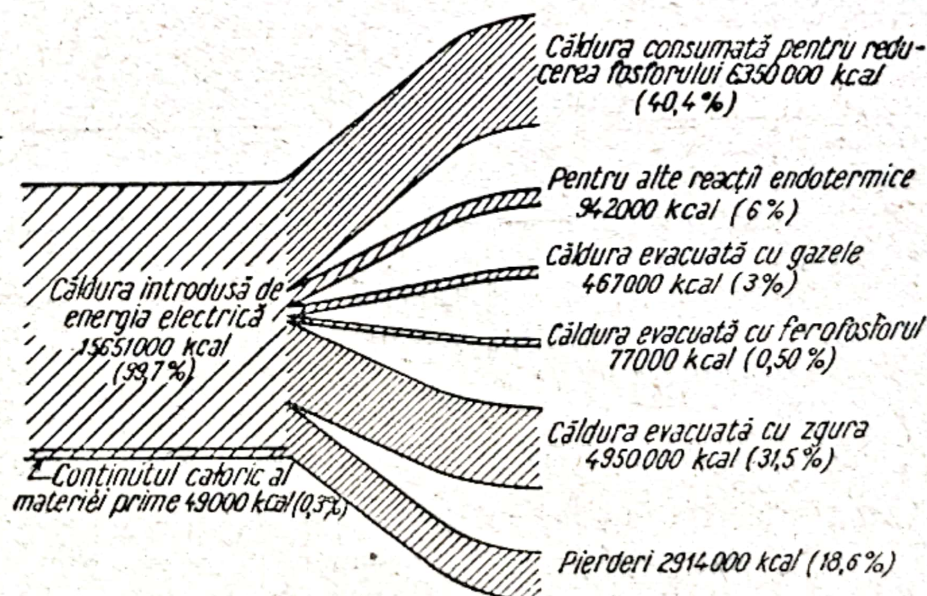


Fig. 2. Diagrama bilanțului termic al fabricării fosforului (pentru 1 t de produs)

În unele cazuri, pot lipsi unele din capitolele enumerate la căldura introdusă și la cea consumată. În majoritatea cazurilor, capitolele separate se împart în subcapitole.

Pentru exemplul dat mai sus, bilanțul termic al sublimării fosforului din minereul de apatit este redat în tabela 2 și reprezentat în diagrama din fig. 2.

Cantitatea de căldură necesară pentru reducerea fosforului se determină prin calcule termochimice (pe baza ecuației de la pag. 21 și pe baza ecuațiilor celorlalte reacții care o însoțesc). Cantitatea de căldură evacuată cu gazele, cu zgura și cu ferofosforul (căldura fizică), se determină ca produsul cantității acestor produse secundare cu căldura lor specifică și cu temperatura la descărcarea cuptorului (conținutul caloric). Dacă materia primă și combustibilul se încarcă preîncălzite, în cantitățile de căldură intrate se include cantitatea corespunzătoare de conținut caloric intrată în cuptor. Pierderile de căldură prin radiație și prin convecție, cum și alte pierderi necontrolate, se determină în practică, de obicei, ca diferența dintre energia termică intrată în procesul de fabricație și cea ieșită.

Dacă nu s-ar cunoaște cantitatea de energie electrică necesară pentru efectuarea procesului menționat mai sus (reducerea și sublimarea fosforului), această valoare se poate determina din ecuația bilanțului termic *).

În majoritatea cazurilor, bilanțurile energetice sînt mai precise decît bilanțurile materialelor.

Tabela 2

Bilanțul termic al procesului de fabricație a fosforului (pentru 1 t de produs)

Cantitatea de căldură intrată	mii de kcal	%	Cantitatea de căldură consumată	mii de kcal	%
Cantitatea de căldură provenită din energia electrică .	15 651	99,7	Cantitatea de căldură consumată pentru reducerea fosforului .	6 350	40,4
Conținutul caloric al apatitului, al cuarțului și al cocsului	49	0,3	Cantitatea de căldură consumată pentru alte reacții endotermice	942	6,0
			Cantitatea de căldură ieșită cu zgura	4 950	31,5
			Cantitatea de căldură ieșită cu ferofosforul	77	0,5
			Cantitatea de căldură ieșită cu gazele	467	3,0
			Pierderile de căldură în mediul înconjurător al cuptorului și al transformatorului	2 914	18,6
Total . . .	15 700	100,0	Total . . .	15 700	100,0

Pe baza bilanțurilor energetice și al materialelor, pe baza calculelor consumului de forță de muncă **) și pe baza altor capitole de valori intrate și ieșite, se întocmesc *bilanțurile economice* de diferite tipuri, care se exprimă, de obicei, în unități monetare.

*) Transformarea unităților termice în unități electrice se face prin împărțirea numărului de calorii cu coeficientul 862, rezultatul obținîndu-se în kWh.

**) Consumul de forță de muncă se exprimă de obicei în ore-om indicîndu-se calificarea muncitorilor.

Randamentul de produse

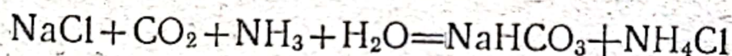
Obiectivul principal al calculului materialelor este determinarea randamentului de produs, sau a coeficientului de utilizare a materiei prime, adică determinarea raportului, exprimat în procente, dintre cantitatea de produs obținut în realitate și cantitatea teoretică maximă posibil, de produs.

Se deosebesc: randamentul practic și randamentul teoretic. Randamentul teoretic este randamentul maxim posibil conform calculului stoechiometric, ținîndu-se seamă de condițiile cinetice și de alte condiții fizico-chimice.

La bilanțul energetic sau termic, randamentul practic este raportul, exprimat în procente, dintre cantitatea de energie consumată pentru lucrul mecanic util și întreaga cantitate de energie consumată.

Bineînțeles, procesul este cu atît mai economic și mai avantajos, cu cît randamentul practic este mai aproape de cel teoretic.

Randamentul de produs se raportează, de obicei, la unitatea de materie primă consumată. În cazurile cînd la procesul de fabricație participă mai multe substanțe, dacă se vorbește despre randamentul raportat la materia primă, trebuie să se indice la care anume fel de materie primă este raportat acest randament. De exemplu, la fabricarea sodei prin procedeul amoniacal, pe baza ecuației



$$NaCl + CO_2 + NH_3 + H_2O = NaHCO_3 + NH_4Cl$$

se deosebesc, de obicei, randamentul de carbonat de sodiu raportat la sodiu, sau la bioxid de carbon, sau la amoniac *).

În unele cazuri se determină randamentul „de fază“, adică randamentul fazei solide, lichide sau gazoase.

Examinînd procesele tehnologice ciclice (în cazul reacțiilor catalitice în fază gazoasă, de exemplu la sinteza amoniacului), se utilizează noțiunea de „grad de transformare“ (sau de grad de conversie), prin care se înțelege randamentul de produs în urma unei singure treceri a reactanților prin aparatul de reacție (în cazul de față, prin aparatul de catalizǎ).

La procesele electrochimice, electrotermice și la unele procese termice, randamentul se raportează, de obicei, la unitatea de energie cheltuită. În cazul electrolizei se determină „randamentul în curent“, adică raportul dintre cantitatea de produs obținut și randamentul teoretic, calculat în raport cu aceeași cantitate de curent electric consumat.

Termenii de randament maxim, minim, mediu, normal, proiectat și optim, care se întîlnesc în practică și în literatură nu necesită explicații. Trebuie să se menționeze că *randamentul optim se obține prin respectarea tuturor condițiilor tehnice și economice, cele mai favorabile procesului de fabricație,* ținîndu-se seamă nu numai de utilitatea tehnică, ci și de cea economică.

Capacitatea de producție și productivitatea aparaturii și a utilajului

La procesul de fabricație, bilanțul materialelor și calculele tehnologice, făcute pe baza lui, permit calculul capacității de producție a aparaturii sau a utilajului respectiv.

Prin capacitate de producție se înțelege, de obicei, cantitatea de produs

*) Aceste randamente se exprimă prin simbolurile: R_{Na}, R_{CO_2}, respectiv R_{NH_3}.

fabricat în unitatea de timp. Capacitatea posibilă de producție a aparatului sau a utilajului, în condiții optime, se numește productivitatea aparatului sau a utilajului respectiv.

În industria țărilor capitaliste, în funcție de conjunctura economică (în special în timpul crizelor), se observă o discordanță mare între capacitatea de producție și productivitatea reală a utilajului uzinelor *). Pentru industria socialistă este caracteristică utilizarea completă a capacității de producție a aparaturii și a utilajului. În urma intensificării proceselor tehnologice, a perfecționării aparaturii și a folosirii realizărilor cele mai noi ale științei și ale muncii creatoare a inovatorilor, capacitatea de producție a întreprinderilor socialiste crește continuu, depășind, în multe cazuri, normele proiectate.

Capacitatea de producție a diferitelor aparate depinde direct de viteza proceselor de fabricație. În legătură cu aceasta, în cazul unui proces pe scară industrială, în special continuu, cercetarea cineticei reacției, pentru găsirea metodelor de accelerare a acestor reacții, are o importanță deosebit de mare.

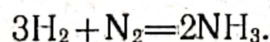
Intensitatea procesului

Raportul dintre randamentul de produs și timpul în care reactanții rămîn în aparat se numește *intensitatea procesului (producție specifică)*. Intensitatea procesului este proporțională cu viteza de reacție.

Intensitatea aparatului este capacitatea de producție a lui raportată la o caracteristică principală a aparatului (de exemplu la unitatea de suprafață utilă, de volum util) pentru un timp anumit (de obicei pentru o oră, o zi). Astfel, intensitatea unui uscător se exprimă în kg de abur produs de un m^2 de suprafață a uscătorului, în timp de o oră.

La unele procese ciclice, intensitatea aparaturii poate fi mărită considerabil, dacă nu se tinde la un randament maxim de produs rezultat la o singură trecere a reactanților prin aparatură, ci este mulțumitor un grad de transformare mai mic, corespunzător unei treceri rapide a reactanților prin aparat, cu alte cuvinte utilizînd metoda recirculării reactanților. Acest lucru este util în cazul cînd substanțele care nu au reacționat sînt introduse din nou în fabricație (așa-numita „recirculare"), împreună cu o nouă cantitate de reactanți. Prin urmare, în caz de recirculare, pierderile de reactanți nu depășesc, în total, pierderile provocate în cazul unei singure treceri, însă îndelungate, a reactanților prin aparatul de reacție.

Un exemplu este fabricarea amoniacului sintetic, din azot și hidrogen, bazată pe reacția care decurge conform ecuației:



$$3H_2 + N_2 = 2NH_3.$$

La acest proces de fabricație, pentru mărirea intensității aparatului, este mulțumitor un grad de transformare (de cataliză) de 15—20% (în cazul unei singure treceri a amestecului gazos prin aparatul de contact); azotul și hidro-

*) În țările capitaliste, este o foarte mare diferență între capacitatea de producție și productivitatea uzinelor care fabrică în cantități mari produse necesare în timp de război, însă care în timp de pace se consumă în cantități mici. Astfel, în țările capitaliste, capacitatea de producție a industriei de acid azotic, care constituie baza producției de materii explozive, a fost utilizată înainte de cel de-al doilea război mondial numai în proporție de circa 50%.

genul care nu au reacționat, se recirculă în amestecul gazos inițial, astfel că, la sfîrșit, randamentul total de amoniac este de circa 98%. În mod asemănător se realizează unele procese de obținere a sărurilor din soluții: soluțiile rămase după depunerea sărurilor (soluția mamă) se reîntorc la „capul" procesului.

Odată cu creșterea intensității procesului se poate obține, în aceeași aparatură, o cantitate mai mare de produs, ceea ce reduce investițiile de capital și micșorează costurile de exploatare și de reparații, cum și celelalte costuri.

Criteriul principal, care constituie și criteriul final al intensității procesului tehnologic este, însă, productivitatea muncii.

Productivitatea muncii

Reducerea timpului de muncă necesar pentru obținerea unității de produs constituie cea mai importantă problemă a economiei naționale. Creșterea productivității muncii este criteriul fundamental al mersului nostru înainte. „Productivitatea muncii este, în ultimă analiză, factorul cel mai important, cel mai de seamă al victoriei noii orînduiri sociale... Capitalismul poate fi și va fi învins definitiv prin aceea că socialismul creează o productivitate nouă a muncii, mult superioară" *).

Criteriul productivității muncii este, de obicei, cantitatea de produs fabricat de către întreprindere, raportată la un singur muncitor, în unitatea de timp. Există o deosebire netă între productivitatea muncii și intensitatea muncii, care se caracterizează prin consumul unei anumite cantități de energie de lucru în unitatea de timp. Deși cantitatea de produs obținut este determinată atît de productivitatea muncii, cît și de intensitatea muncii (care intră în prima ca element constitutiv), baza progresului tehnic actual în industria chimică a Uniunii Sovietice este creșterea productivității muncii, printr-o mai bună organizare a ei, prin mecanizarea producției și prin perfecționarea proceselor tehnologice.

În industria chimică modernă, munca manuală se utilizează, în special, la conducerea proceselor tehnologice și a aparaturii și la controlul fabricației. Pentru executarea operațiilor mecanice, munca manuală nu se utilizează decît într-o măsură redusă. Acest lucru se realizează prin continuitatea majorității proceselor chimico-tehnologice care decurg, în mare parte, într-o aparatură închisă, și prin respectarea cu strictețe a condițiilor fizico-chimice ale regimului tehnologic. Din aceste motive, procesele chimice, spre deosebire de alte procese, se caracterizează printr-un număr relativ redus de muncitori ocupați pentru fabricarea unității de produs. Persoanele care intră pentru prima oară într-o mare fabrică de acid sulfuric, de clor și de hidroxid de sodiu electrolitic, de sinteză organică de bază etc., sînt deseori mirați de faptul că în secții se vede foarte puțin personal de deservire.

În industria chimică socialistă se dezvoltă tot mai mult procesul de mecanizare a operațiilor, de automatizare a controlului, de reglare și de comandă a fabricației.

Muncitorul dintr-o uzină chimică, dacă își cunoaște bine ramura respectivă de producție, dacă își ridică în mod continuu calificarea științifică și tehnică, poate deveni conducătorul conștient și de inițiativă al unor anumite

*) *V. I. Lenin*, Marx-Engels, Marxism, p. 425, Editura P.M.R., 1949.

procese tehnologice și operații auxiliare (uneori foarte complicate), căutînd neîncetat să le perfecționeze și să le intensifice. În industria chimică, datorită particularităților ei specifice, nivelul calificării muncitorilor se va apropia de nivelul inginerilor și tehnicienilor într-un ritm mai rapid decît în multe alte ramuri industriale.

Metodele socialiste și formele de organizare a muncii au o mare importanță pentru creșterea productivității muncii în industria chimică din Uniunea Sovietică. Metodele și formele socialiste de organizare a muncii sînt: stimularea continuă a inițiativei creatoare a muncitorilor, inginerilor și a tehnicienilor, întrecerea socialistă, răspîndirea experienței fruntașilor dintr-o întreprindere, în diferitele ei secțiuni și în alte fabrici, protecția muncii față de nocivitățile și pericolele procesului de producție.

Trebuie menționat că însăși normele tehnologice, precis calculate și confirmate de practică, referitoare la capacitatea de producție și la productivitate, ca și alți indici tehnici (consumul de materie primă și de energie, randamentul de produs etc.), nu sînt norme rigide, stabilite odată pentru totdeauna. Paralel cu creșterea nivelului culturii tehnice, normele menționate se modifică, datorită îmbunătățirii calității materiei prime și a raționalizării producției, în urma introducerii unor metode noi, mai perfecționate de fabricație.

Puternica mișcare stahanovistă care s-a desfășurat în U.R.S.S. începînd din anul 1935—1936, a arătat că în urma unei mai bune organizări a muncii, a unei deserviri mai corespunzătoare a aparaturii, a accelerării proceselor de fabricație pe baza tehnicii noi, numeroase norme tehnologice, care în decursul anilor au fost considerate nemodificabile, ca norme maxime, au putut fi mărite în mod simțitor.

În cuvîntarea rostită la prima consfătuire a stahanoviștilor din Uniunea Sovietică, la 17 noiembrie 1935, I. V. Stalin a spus: „Mișcarea stahanovistă este legată în mod organic de noua tehnică. Fără tehnica nouă, fără uzine și fabrici noi, fără utilaj nou, mișcarea stahanovistă n-ar fi putut lua naștere la noi“ *).

Ca exemplu de modificări introduse de mișcarea fruntașilor în întrecerea socialistă și de intensificarea proceselor de fabricație se indică următoarele date în privința indicilor tehnici:

Producția zilnică medie de acid sulfuric la 1 m^3 volum de turn în uzinele de acid sulfuric din Uniunea Sovietică a fost: în anul 1935 — de 18 kg, în anul 1938 — circa 40 kg, în anul 1941 a atins, în unele fabrici, 100—120 kg, iar în anul 1945 a ajuns, în unele fabrici, la 200 kg; în prezent, ea este și mai mare.

Capacitatea de producție a 1 m^3 de cameră, dintr-o uzină mare de superfosfat, în anul 1934 a fost de 85 kg/h. În anul 1939, datorită accelerării procesului de amestecare a materiilor prime și a ameliorării procesului din camere, capacitatea de producție a crescut la 364 kg/h, adică aproape de patru ori. Durata unei singure operații s-a micșorat de trei-patru ori, iar în unele fabrici — chiar de cinci ori. În prezent, datorită trecerii la procesul continuu de fabricare a superfosfatului, capacitatea de producție a 1 m^3 de cameră a ajuns în mai multe fabrici la 755 kg/h.

*) *I. V. Stalin:* „Problemele Leninismului“, Editura pentru literatura politică, 1953, p. 519.

În ultimii ani, randamentul (raportat la unitatea de materie primă) de cauciuc sintetic obținut prin metoda lui S. V. Lebedev a crescut considerabil.

Coeficientul mediu de utilizare a volumului util al furnalelor *) care lucrează cu cocs a fost în anul 1932 de 1,75, în anul 1940 — de 1,19, iar în ultimul timp a scăzut la 0,73—0,88. În acest caz, durata de menținere a unei șarje în furnal s-a redus de la 14—16 h la 7—8 h, iar consumul de cocs pentru 1 t de fontă a scăzut de la 1,05—1,20 la 0,75—0,85 t.

Producția medie zilnică de oțel, raportată la 1 m^2 de suprafață de vatră a cuptoarelor Martin, a fost, în Uniunea Sovietică, în anul 1933 de 2,8 t, în anul 1940 a atins 4,40 t, și 6,19 t în anul 1952.

Igiena profesională și tehnica securității

Deoarece în multe procese chimice se utilizează diferite produse toxice, explozive și alte substanțe dăunătoare sănătății, este necesar să se asigure condiții speciale de igienă și de securitate a muncii. În acest scop, legislația sovietică prevede diferite măsuri în ceea ce privește *igiena profesională, pentru crearea unor condiții normale de muncă și de îndepărtare a substanțelor nocive cu acțiune îndelungată* — a temperaturilor înalte și joase, a pulberilor, vaporilor și gazelor nocive, a substanțelor toxice etc. În ceea ce privește *tehnica securității, se prevăd, de asemenea, diferite măsuri pentru prevenirea accidentelor*, a exploziilor, rănirilor și a mutilărilor, a intoxicațiilor rapide cu substanțe toxice cu acțiune puternică etc.

Un obiectiv al tehnologiei chimice care se dezvoltă în statul socialist este nu numai îndepărtarea acțiunilor nocive și a pericolelor existente, ci și elaborarea unor noi scheme ale proceselor tehnologice și ale construcțiilor de aparate, cu ajutorul cărora să se înlăture de la început toate aceste dezavantaje.

Ideea creatoare a oamenilor de știință, a proiectanților, a inginerilor din industrie, la elaborarea unor noi procese și la raționalizarea proceselor vechi, trebuie să fie îndreptată atît asupra problemei ridicării productivității muncii, a îmbunătățirii calității produsului și a reducerii prețului de cost, cît și asupra rezolvării problemei foarte importante de a face munca complet nedăunătoare și lipsită de pericol. Principalele căi pentru realizarea acestui scop sînt: automatizarea, etanșarea, intensificarea ventilației, funcționarea în vid, înlocuirea pe cît posibil a substanțelor inflamabile, explozive și toxice, cu substanțe care nu prezintă pericol și care nu sînt nocive, diferite îngrădiri ale locurilor periculoase etc.

* * *

În majoritatea cazurilor, *indicii economici ai procesului tehnologic* au o importanță hotărîtoare pentru stabilirea perspectivelor aplicării procesului în industrie, cum și a dezvoltării sale ulterioare. Partea economică a fiecărui proiect tehnic constă în calculul investițiilor necesare construirii clădirilor, mașinilor, aparatelor, utilajului auxiliar etc. și în calculul prețului de cost al produsului.

În afară de costul materiei prime și al energiei, în prețul de cost al pro-

*) Volumul în m^3, necesar pentru a se obține 1 t de fontă.

dusului este inclus salariul, amortizarea *) clădirilor și aparaturii, costul operațiilor auxiliare, cheltuelile generale de administrație, regia întreprinderii etc.

Pe măsura intensificării producției, adică o dată cu creșterea cantității de produs fabricat în unitatea de timp, și cu creșterea randamentelor, se micșorează cota de amortizare, de salarii, de cheltuieli generale a administrației, de regie etc. care revine pe unitatea de produs.

4. SCHEME DE PROCESE TEHNOLOGICE

Procese discontinue și continue

Caracteristica unui proces discontinuu este unitatea locului de efectuare a etapelor succesive ale procesului și variația în timp a condițiilor fizice și chimice (raporturile cantitative dintre reactanți, concentrațiile lor, temperaturile, presiunile, viteza de reacție etc.). Aceste condiții variază în timp, în fiecare punct al aparaturii. După efectuarea unei operații, produsul se descarcă, se încarcă reactanți proaspeți și procesul se repetă.

Caracteristica unui proces continuu este menținerea unor condiții invariabile de realizare a tuturor etapelor procesului în timp, ele putînd fi efectuate în diferite aparate, legate în serie, sau în diferite părți ale aceluiași aparat. Din această cauză, în cazul proceselor continue, în fiecare punct al aparaturii se stabilesc condiții constante de desfășurare a procesului. Cu alte cuvinte, procesele continue sînt stabilizate local, iar procesele discontinue sînt nestabilizate local.

Procesele continue funcționează adeseori nu zile, ci luni, și uneori ani de-a rîndul, fără întrerupere. În practică, noțiunea de procese continue se extinde adeseori și asupra proceselor în care încărcarea reactanților și descărcarea produsului se efectuează discontinuu, în cantități mici, fără întreruperea procesului în ansamblul lui.

Astfel de procese, de exemplu extracția, dizolvarea sau spălarea substanțelor solide, se realizează introducînd în mod periodic substanța solidă într-un aparat cu fund înzestrat cu găuri, în timp ce solventul sau lichidul de spălare circulă în mod continuu. Descărcarea fazei solide se face, de asemenea, în mod discontinuu. În categoria acestor procese combinate, sau continue-discontinue, se pot încadra o serie de procese termice, de exemplu elaborarea fontei și a oțelului, la care încărcarea materiei prime și descărcarea metalului se efectuează după anumite intervale de timp, pe cînd încălzirea cuptorului este continuă.

Procesele continue prezintă următoarele avantaje față de cele discontinue:

1. Lipsa întreruperilor și a timpilor morți pentru încărcarea și descărcarea materiei prime, respectiv a produsului finit (cu excepția proceselor combinate).

---

*) Amortizarea reprezintă compensările financiare anuale pentru uzura clădirilor și a utilajului uzinei, care se includ în calculul prețului de cost al produsului. Cota de amortizare se determină după durata medie a clădirilor și a utilajului și se exprimă în procente raportate la costul lor inițial. Duratele de amortizare a aparaturii chimice se stabilesc, de obicei, între 2 și 20 ani, în funcție de felul fabricației și al aparaturii.

2. Posibilitatea unei mecanizări avansate, iar în multe cazuri și a unei ușurări a reglării automate a proceselor.

3. Posibilitatea unei utilizări mai complete a cantității de căldură care se degajă în cursul procesului.

4. O stabilitate și o uniformitate mai mare a desfășurării procesului, un caracter constant al regimului *).

5. Micșorarea volumului aparaturii și, în consecință, a clădirii ocupată de ea, respectiv o reducere a investițiilor de capital.

Există și alte avantaje ale proceselor continue, la prima vedere mai puțin evidente. De exemplu, în cazul procesului continuu, este mai ușor să se realizeze o introducere lentă a reactanților și o variație a reacției mediului; de asemenea, este mai lesne să se limiteze durata tratamentului termic sau a unui alt tratament la care sînt supuși reactanții și să se asigure scoaterea rapidă din zona de prelucrare a produsului rezultat atunci cînd este necesar să se preîntîmpine variații ulterioare ale compoziției sau ale proprietăților sale. In unele cazuri, procesele continue permit să se modifice repede concentrația reactanților etc.

Datorită acestor avantaje ale proceselor continue, se explică *tendința* generală, foarte pronunțată a tehnicii moderne avansate, *de a înlocui procesele discontinue prin procese continue.*

În cazuri rare, în special cînd proporțiile producției sînt foarte mici, iar produsul fabricat este scump, procesul continuu poate fi mai puțin economic decît cel discontinuu. Procesele discontinue se aplică în cazul prelucrării individuale a unei materii prime valoroase neomogene (mai ales materii prime vegetale și animale).

Sensul curenților

Procesele în *curent paralel* se caracterizează prin mișcarea în același sens a reactanților, a fluxurilor termice și a materialelor (fig. 3, *A*).

Procesul în *contracurent* se caracterizează prin sensuri opuse ale circulației reactanților sau ale fluxurilor termice și de materiale **) (fig. 3, *B*).

În cazul cînd curenții de reactanți sau de căldură și de materiale circulă sub un unghi, unul față de celălalt, aceste scheme se numesc *încrucișate.* Exemple de astfel de procese sînt: schimbul de căldură în aparatele în care gazele sau lichidele circulă prin țevi, spălate la exterior de un curent perpendicular de gaz sau de lichid încălzit (sau răcit) (fig. 4), ca, de exemplu, în cazul cazanelor cu țevi de apă, procesele de distilare și de antrenare a unor substanțe în coloane cu circulație încrucișată a lichidului și a gazelor, rectificarea în anumite tipuri de coloane.

Noțiunea de procese în curent paralel, în contracurent și în curent încrucișat are o semnificație numai cînd este folosită la procese care se desfă-

*) Procesele cu o acumulare considerabilă de materiale și de energie (flux mare de materiale și cantitate mare de energie) sînt mai stabile și mai ușor de reglat decît procesele cu mică acumulare, care necesită un control mai precis și foarte atent.

**) Profesorul *A. K. Krupski* a caracterizat procesele în contracurent ca procese cu excese relative opuse de reactanți la capetele opuse ale aparatelor (de exemplu, la extracția minereurilor).

şoară eterogen. In cazul proceselor care se desfăşoară omogen, dispare diferenţa dintre variaţia sensurilor de curent, deoarece, în fond, în acest caz nu sînt doi curenţi.

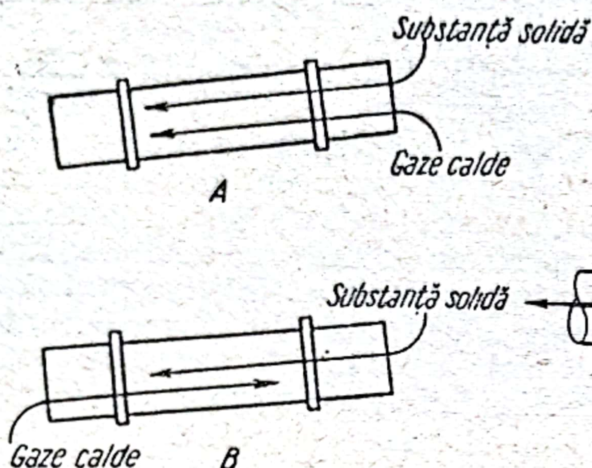


Fig. 3. Sensul curenţilor la uscarea materialelor în uscătorul cilindric rotativ: *A* — curent paralel; *B* — contracurent

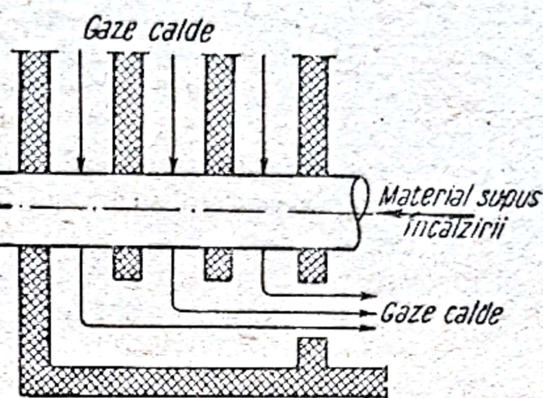


Fig. 4. Schema curenţilor încrucişaţi ai gazelor de ardere şi ai materialului supus încălzirii, care trece prin ţeavă

Pentru majoritatea proceselor tehnologice, contracurentul este superior curentului paralel, deşi există şi un număr considerabil de procese la care este raţional curentul paralel.

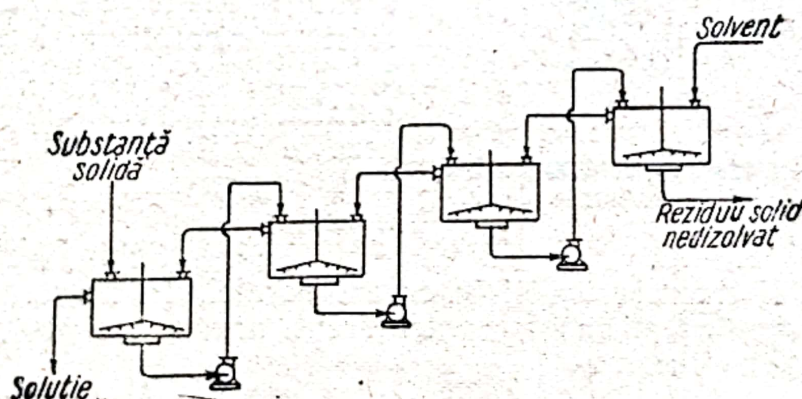


Fig. 5. Schema circulaţiei în contracurent, în cazul procesului continuu de dizolvare, de extracţie sau de spălare a unei substanţe solide cu un lichid

Principalele avantaje ale contracurentului faţă de curentul paralel sînt:

1. Realizarea mai completă a procesului.

2. Forţă motrice *medie* (diferenţa dintre concentraţiile reactanţilor sau ale temperaturilor) mai mare, fapt care permite micşorarea dimensiunilor aparaturii.

La rîndul său, curentul paralel prezintă următoarele avantaje:

1. Posibilitatea de a crea o diferenţă mai mare între temperaturile şi concentraţiile reactanţilor *la intrarea* în aparat şi, în consecinţă, de a obţine, local, o viteză mai mare a procesului (în cazul unei viteze medii mai mici în întregul aparat).

2. Condiții mai blînde de desfășurare a procesului la evacuarea materialului din aparat (lipsește pericolul unei supraîncălziri, suprauscări, suprarăciri etc.).

În cazul curentului paralel, diferența dintre temperaturi sau concentrații, la evacuarea din aparat, este (la limită) egală cu zero.

Procesul de extracție a unor componenți dintr-o substanță solidă, cu ajutorul unui solvent, după schema în contracurent, se realizează, de obicei, mai eficace decît în curent paralel. Pentru exemplificare, se poate menționa schema procesului continuu de extracție, a unui component dintr-o substanță solidă prin dizolvare într-o serie de bazine cu agitatoare, legate în serie. În acest caz, substanța dizolvată se transportă cu pompe, sau cu alte mijloace de transport, dintr-un bazin în altul, iar în sens invers, adică în contracurent, circulă solventul (fig. 5). Un alt exemplu este procesul de fabricare a acidului sulfuric de turn, în care stropirea cu acid sulfuric în turnurile de absorbție se realizează în contracurent față de circulația gazelor absorbite (fig. 6).

În contracurent pot fi realizate, în mod intens, o serie de procese de transmitere a căldurii la uscarea materialelor, la prăjire etc.

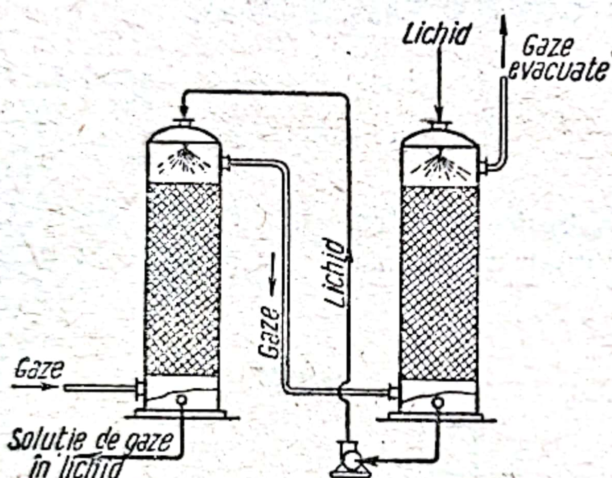


Fig. 6 Schema circulației în contracurent a gazelor și a lichidului în turnurile de absorbție

De exemplu, o uscare intensă a produselor în camere tubulare rotative, încălzite cu gaze calde, se realizează, în special, după principiul contracurentului (v. fig. 3, *B*).

În același timp, la uscarea unor săruri care se descompun la temperaturi înalte, sau atunci cînd există pericolul unei subrăciri a soluțiilor, se utilizează curentul paralel, care permite să se realizeze condiții mai blînde de desfășurare a procesului la ieșirea din aparat.

Uneori, se îmbină într-un singur proces scheme în contracurent și în curent paralel. În acest caz, după o treaptă a procesului, realizată în contracurent, urmează o altă treaptă, în curent paralel sau viceversa.

Numărul de prelucrări ale materialelor

După numărul de prelucrări la care este supus materialul, se deosebesc procese cu ciclu deschis și procese ciclice.

Procesul *ciclic* constă în reîntoarcerea de mai multe ori a substanțelor nereacționate (total sau parțial), la începutul ciclului, unde aceste substanțe se amestecă cu cantități noi de reactanți proaspeți. Circulația poate fi examinată în raport cu un aparat, sau față de fluxul de reactanți sau față de componenții lor.

Pentru procesul ciclic, numărul de prelucrări este, la limită, infinit; pentru procesul cu ciclu deschis, el este egal cu unitatea, iar în cazul general el este exprimat printr-un număr întreg, care arată cîte cicluri execută materialul înainte de a părăsi aparatura. Procesele ciclice și cele cu ciclu deschis pot fi realizate atît în contracurent, cît și în curent paralel.

În practică se folosesc adeseori combinații de diferite scheme.

În tehnologia chimică modernă, procesele ciclice au găsit o largă aplicare. De exemplu, toate metodele de sinteză a amoniacului din azot și hidrogen, conform ecuației $N_2+3H_2 = 2NH_3$, utilizate în momentul de față, se realizează după scheme ciclice (fig. 7). În procesele de fabricare a clorurii de potasiu, carnalitul natural $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ sau silvinitul $NaCl \cdot KCl$ se dizolvă, de obicei, în soluțiile mamă, rămase după separarea cantității principale de clorură de potasiu; aceste soluții, împreună cu apa, se recirculă, pentru dizolvarea unei noi cantități de materie primă. În general, solventul joacă adeseori rolul unui reactant de circulație, deoarece în multe cazuri nu se poate obține dizolvarea integrală a materiei prime, în cursul unei singure treceri prin aparatură. Aceste procese ciclice oferă posibilitatea de a efectua reacția în modul cel mai deplin, și, în plus, în condiții fizico-chimice constante. Dezavantajul lor constă în faptul că solvenții se îmbogățesc, treptat, în impurități care pot impurifica produsul; din acest motiv, este necesar ca, în mod periodic, acești solvenți să fie scoși din proces.

În unele cazuri se folosesc schemele ciclice, pentru a introduce în proces o masă inertă (adeseori, un produs obținut în timpul procesului), pentru a reduce concentrația reactanților sau pentru a reduce temperatura de reacție, de exemplu la unele reacții, puternic exotermice de neutralizare a acizilor cu baze.

Schemele ciclice prezintă importanță și pentru procesele în care se produce un schimb de căldură; datorită circulării repetate a gazelor sau a lichidelor încălzite, în cele din urmă agentul transportor de căldură este evacuat din aparat cu o temperatură mai joasă, cu alte cuvinte se utilizează mai bine căldura sa. Pentru exemplificare pot servi uscătoarele în care se circulă gaze calde (fig. 8).

Procesele în care unul dintre reactanți se regenerează continuu și se recirculă din nou în proces pot fi denumite, de asemenea, ciclice față de un reactant sau față de un grup de reactanți, nu însă în ceea ce privește procesul în ansamblu. Un exemplu de astfel de proces este procesul fabricării acidului sulfuric cu ajutorul gazelor nitrice, în care caz rolul reactantului ciclic este jucat de oxizii de azot.

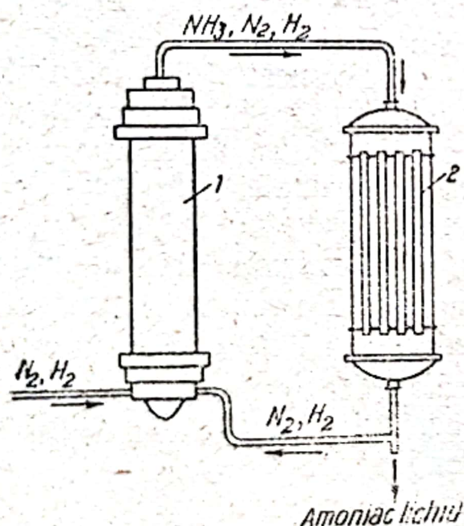


Fig. 7. Schema procesului ciclic la sinteza amoniacului din azot și hidrogen:
1 — aparat de cataliză; *2* — turn de răcire

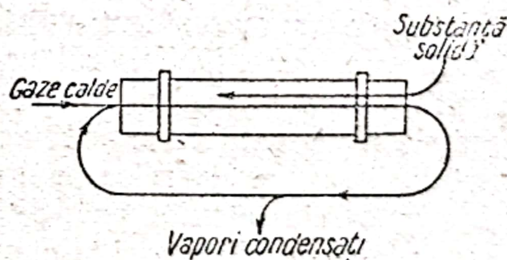


Fig. 8. Schema uscării în uscătorul cilindric cu circulație de gaze calde

Se înțelege că, pentru procesele ciclice continue, este obligatorie o constanță a condițiilor optime ale procesului, obținută printr-un control continuu și rapid.

Un exemplu de calcul al materialelor pentru un proces ciclic este dat la cap. XI.

Prelucrarea repetată a reactanților, respectiv utilizarea repetată a căldurii, se poate aplica și în schemele „cu ciclu deschis". Un exemplu de utilizare repetată a căldurii în schemele „cu ciclu deschis" sînt evaporatoarele cu efect multiplu cu vid, în care aburul, care se degajă într-un corp al aparatului, joacă un rol de agent transportor de căldură în corpul următor etc.

În unele uzine vechi, sinteza amoniacului, după schema cu „ciclu deschis", s-a realizat într-o serie de aparate de cataliză montate în serie, între care se intercalează turnuri de răcire; în fiecare turn de răcire se separă o parte din amoniac, iar amestecul de azot și hidrogen, nereacționat, trece în aparatul de cataliză următor. În acest mod, în anumite cazuri, în schemele cu ciclu deschis poate fi obținut același efect ca și în schemele cu ciclu închis.

Regenerarea și recuperarea

Multe scheme tehnologice prevăd regenerarea *) substanțelor, adică readucerea la starea inițială a substanțelor nereacționate și folosirea lor din nou. Exemple de regenerare sînt: restabilirea activității unui catalizator care a funcționat timp îndelungat, restabilirea activității maselor vechi de purificare, care au absorbit din gaze sulf și arsen; restabilirea proprietăților de absorbție a permutitului sau a rășinilor schimbătoare de ioni (folosite la epurarea apelor de alimentare a cazanelor, de sărurile de calciu și de magneziu), prin spălarea lor periodică cu o soluție de sare comestibilă sau cu un alt reactiv; curățirea pieselor uzate de cauciuc, pentru îndepărtarea țesăturilor textile prin tratamente cu acizi și baze, în scopul folosirii din nou a cauciucului; redarea plasticității cauciucurilor vulcanizate uzate, prin încălzire, prin adăugarea de plastifianți, prin tratamente mecanice etc.

Se poate „regenera" nu numai o substanță, ci și energia, prin operația numită recuperare. Astfel, căldura gazelor evacuate din cuptoare poate fi folosită parțial pentru a încălzi camerele cu umplutură de cărămidă, așa numitele recuperatoare, cu utilizarea ulterioară a conținutului caloric al umpluturii recuperatoarelor pentru încălzirea aerului care intră în cuptor. Recuperatoarele se utilizează, de exemplu, la cuptoarele de topit sticlă, la cuptoarele de cocsificare și la cuptoarele siderurgice.

În limba rusă, termenul de „regenerare" are, în fond, același sens ca și termenul de „recuperare", folosit adeseori în industrie. În tehnica sovietică, acești termeni se utilizează în majoritatea cazurilor pentru a denumi procese diferite. Prin recuperare se înțelege adeseori obținerea din nou a unor substanțe consumate în procesul tehnologic, de exemplu a solventului, prin captarea vaporilor săi prin trecerea acestora peste silicagel sau cărbune activ. În termotehnică, prin recuperatoare se înțeleg aparatele de schimb de căldură, în care căldura gazelor evacuate se transmite aerului (sau gazului de încălzire) printr-un perete care separă produsele de ardere de aerul preîncălzit care intră în cuptor.

*) De la cuvîntul latin regenero — a readuce, a restabili.

Considerații generale despre întocmirea schemei tehnologice

La proiectarea schemei procesului tehnologic și a aparaturii trebuie stabilit sensul circulației prin aparatură a curenților de lichide și de gaze. De obicei, se ține seamă de durata necesară pentru reacționarea substanțelor, de variațiile de temperatură în cursul desfășurării procesului, de condițiile constructive etc.

Atunci cînd produsele solide sau lichide, rezultate prin reacția care are loc în fază gazoasă, devin centre de condensare sau de cristalizare, sau cînd ele accelerează pe cale catalitică desfășurarea reacției, se tinde evident să se asigure o menținere cît mai îndelungată a acestora în aparatură.

În cazul proceselor eterogene, în care suprafața de contact a reactanților are o mare influență asupra vitezei de reacție și a randamentului de produse, se tinde la mărirea acestei suprafețe, lungindu-se traiectoria maselor reactante prin crearea unor sensuri mai complicate ale curenților, de exemplu în zig-zag, în spirală, turbionar etc., prin umplerea aparaturii cu o umplutură etc. *).

Aparatura principală a fabricilor chimice se montează în poziție verticală sau orizontală. În poziție înclinată se montează în special dispozitivele pentru transportul materialelor, de exemplu jgheaburile, transportoarele elicoidale, elevatoarele etc. și unele aparate de concasat și de măcinat, de amestecat și de uscat, cu funcționare continuă, cuptoarele rotative etc. Țevăria și conductele se montează aproape totdeauna în poziție orizontală (uneori cu o ușoară înclinare) sau verticală.

La proiectarea schemelor tehnologice moderne, proiectanții caută să satisfacă următoarele condiții principale:

1. Realizarea, pe cît posibil, a unor procese continue, cu utilizarea maximă a materiei prime și a energiei și cu înlăturarea deșeurilor dăunătoare fabricației.

2. Condiții igienice de muncă, lipsite de pericol și, pe cît posibil, favorabile muncii.

3. Aparatură și clădiri cu un volum minim. În acest caz, investițiile de capital sînt mai mici și se înlesnește deservirea și transportul.

4. Fiecare reacție sau operație a procesului tehnologic trebuie să decurgă în condițiile fizico-chimice cele mai favorabile.

În majoritatea cazurilor, este indicat ca, pentru diversele reacții care se desfășoară în condiții diferite, să se monteze aparate special utilate pentru aceste condiții. Realizarea într-un singur aparat a unei serii de reacții, care se desfășoară în condiții fizico-chimice diferite, reduce în multe cazuri efectul tehnico-economic și îngreuiază conducerea procesului. Efectuarea unor procese diferite într-un singur aparat este indicată numai cînd efectul tehnic și economic, obținut prin defalcarea aparaturii, este mic, cum și cînd produsul rezultat prin prima reacție nu este stabil și trebuie transformat cît mai repede, printr-o a doua reacție, într-un alt produs, stabil.

5. Distanța dintre aparate trebuie să fie minimă, permițînd deservirea lor comodă. Numai în cazul operațiilor în care există pericol de incendiu sau de explozie, sau cînd instalarea prea apropiată a aparatelor ar putea împiedica funcționarea lor normală (de exemplu, instalarea lîngă un aparat de răcire, a

---

*) În ultimii ani, unii autori consideră că este necesar ca suprafața de contact a fazelor să aibă o formă aerodinamică, de exemplu plană sau tubulară.

aparatului care degajă căldură, sau montarea unui aparat care degajă amoniac lîngă un recipient deschis, cu acid sulfuric, care absoarbe amoniacul etc.), trebuie prevăzute distanţe mari între aparate sau clădiri.

6. În măsura posibilităţilor, trebuie urmărită realizarea curgerii libere a lichidelor şi a materialelor pulverulente, montînd aparatura vertical sau în trepte, una deasupra celeilalte, fapt care oferă posibilitatea de a reduce numărul de pompe, de transportoare, elevatoare etc.

7. Construcţia aparatelor, sistemul de comandă şi cel de control al procesului tehnologic, trebuie să fie cît mai simple.

8. Mecanizarea şi automatizarea maximă a procesului tehnologic, deservirea şi controlul acestuia, în special a operaţiilor complicate, greoaie şi de precizie.

La alcătuirea unei scheme raţionale a procesului tehnologic, cele mai importante şi, în numeroase cazuri, decisive, sînt considerațiile privind *reducerea, prin toate mijloacele, a duratei operaţiilor şi obţinerea unui randament maxim de produse, cu consumuri minime de energie.*

Se înţelege că tipurile de scheme care au fost enumerate şi principiile generale nu epuizează întreaga varietate posibilă a proceselor. Analiza critică a fiecărui proces tehnologic şi abordarea, în mod constructiv, a soluţionării problemei alcătuirii celei mai desăvîrşite scheme, duce, într-o serie de cazuri, la alcătuirea unor scheme combinate şi noi. Din aceste motive, cele expuse mai sus trebuie privite ca date generale, privind schemele tehnologice cele mai răspîndite în industria chimică modernă.

BIBLIOGRAFIE

1. *D. P. Konovalov*, Materiale şi procesele tehnologiei chimice. *D. P. Konovalov* şi *L. F. Fokin*, Tehnologie chimică, Vol. I, Gosizdat L, 1924.

2. *A. E. Makoveţchi* şi *K. N. Sabalin*, Tehnologie chimică generală, partea I. Principiile generale ale tehnologiei chimice. (Noţiuni principale despre metodele de realizare a proceselor tehnice şi despre calculul aparatelor necesare în acest scop). Editura ştiinţifică chimico-tehnică, 1930.

3. *A. G. Kasatkin*, Procese şi aparate principale în tehnologia chimică, Editura Tehnică, 1953.

4. *P. G. Romankov*, Procese hidraulice în tehnologia chimică, Gozhimizdat, 1948.

5. *S. D. Beskov*, Calcule tehno-chimice, Editura Tehnică, 1953.

6. *D. A. Epştein*, Clasificarea reacţiilor chimice în legătură cu determinarea condiţiilor optime ale proceselor tehnologice, JPH 19, nr. 10—11, 1125 (1946); 24, nr. 7, 770 (1951).

7. *I. S. Roizen*, Tehnica securităţii şi tehnica prevenirii incendiilor în industria chimică, Goshimizdat, 1951.

8. *N. V. Lazarev*, Substanţe chimice nocive în industrie, Editura Tehnică, 1954.

CAPITOLUL II

ETAPELE PRINCIPALE ALE DEZVOLTĂRII TEHNOLOGIEI CHIMICE

Tehnologia chimică nu a moștenit aproape nimic de la orinduirea sclavagistă și de la epoca feudalismului. Numai o dată cu dezvoltarea capitalismului, cînd, pe baza materialului concret acumulat în antichitate și în special în evul mediu, au început să apară fabrici chimice de producție în masă, și numai după ce fizica și chimia au devenit științe de sine stătătoare, s-au pus bazele tehnologiei chimice, ca știință. De fapt, industria chimică a apărut la sfîrșitul secolului al XVIII-lea — începutul secolului al XIX-lea.

1. SURSELE TEHNOLOGIEI CHIMICE

Despre sursele chimiei aplicate nu au rămas aproape nici un fel de dovezi, deși chiar cu multe milenii în urmă, oamenii, împinși de necesitățile materiale, au învățat empiric să prelucreze diferite feluri de materii prime, obținînd din ele obiecte de consum.

Istoriografia modernă este constrînsă să folosească surse relativ tîrzii, după care este foarte greu, sau chiar imposibil, să se verifice în ce măsură datele privitoare la perioade mai vechi sînt demne de încredere.

Sursele cele mai vechi sînt rămășițele de clădiri, morminte, unelte de muncă, îmbrăcăminte, olărie, monede, podoabe etc., găsite prin săpături arheologice, cum și termenii chimici menționați în literatura veche, după care se poate considera că în antichitate au existat cunoștințe în domeniul chimiei aplicate.

Manuscrisele cele mai vechi în care se prezintă date din domeniul chimiei sînt așa-numitele papirusuri din Leyda, cu text în limbile greacă și arabă, care datează probabil din epoca cuprinsă între secolele al III-lea—VII-lea (aceste manuscrise sînt păstrate la muzeul din Leyda).

Dintre documentele slavilor vechi, în care se menționează produse chimice (medicamente, vopsele, metale, săruri etc.) cum și metodele de obținere a acestora, trebuie amintite letopisețele începînd din secolul al XI-lea, care s-au păstrat, actele legislative și contractuale, scriptele mînăstirești, „Legea rusă" și alte documente literare din acele vremuri, cum ar fi „Cuvînt despre oastea lui Igor" etc. Așa-numitele pergamente și manuscrise venețiene (în limba greacă), în care se descriu unele procese și produse chimice, datează aproximativ din perioada secolelor al XIII-lea—XIV-lea. Din secolul al XIV-lea datează „Culegerile arabo-siriene" și manuscrisele bibliotecii Vaticanului. Un număr mult mai mare de documente istorice, atît rusești cît și străine, în care se descrie, în special, etapa de dezvoltare a chimiei în evul mediu, datează din secolul al XVII-lea și, în special, din secolul al XVIII-lea.

Din datele arheologice se poate trage concluzia că, cu peste 7—8 mii de ani în urmă, oamenii au extras și prelucrat anumite minereuri *), argile

*) Perioadele de dezvoltare a științei aplicate din „epoca de fier" și „epoca de bronz", care au urmat după „epoca de piatră", subliniază rolul uriaș jucat de metale în viața popoarelor.

și nisipuri. Oțelul se obținea și se prelucra încă acum 6 000 de ani, pentru a confecționa arme, unelte și inventar agricol. Obținerea oțelului avea loc în vetre, folosindu-se un fel de foale de fierărie. Cu 5 000 de ani în urmă, egiptenii cunoșteau obținerea și prelucrarea cuprului. Antichitatea cunoștea aurul, argintul, staniul, mercurul și bronzul — un aliaj de cupru și staniu. În primele secole ale erei noastre, slavii au cunoscut, de asemenea, aurul și argintul.

Cu 3—4 mii de ani înaintea erei noastre, fenicienii, egiptenii și alte popoare, știau să fabrice sticla și diferite produse ceramice. În acea perioadă, pe teritoriul de astăzi al Uniunii Sovietice era mult răspîndită arta olăriei. Vasele de argilă se împodobeau cu ornamente în mai multe culori. De asemenea, se fabricau obiecte din cupru și din bronz.

Cu cîteva secole înaintea erei noastre, romanii și mai tîrziu bizantinii, foloseau sulful, zăcămintele naturale de sodă (din lacuri), preparau vopsele minerale, fabricau uleiuri vegetale, oțet, produse cosmetice și substanțe pirotehnice. Pe atunci s-a încercat, de asemenea, utilizarea țițeiului și a cărbunelui de pămînt; la construcții se foloseau bitumuri naturale, cu puncte înalte de topire și rășini de arbori tropicali.

În secolul al II-lea al erei noastre, chinezii fabricau hîrtia, iar în secolul al VI-lea ei au început să fabrice porțelanul, care multe veacuri a fost renumit datorită calității sale superioare *).

Acum 1 000 de ani, rușii cunoșteau metoda de obținere a sării comestibile, prin evaporarea apelor marine, și fabricau vopsele minerale.

Literatura Rusiei vechi, a Gruziei, Armeniei, Azerbaidjanului și a Asiei Mijlocii, au păstrat descrierea unei serii de operații chimice și de rețete de fabricație care datează din epoca sclavagistă. Se pare că oamenii cunoșteau prelucrarea substanțelor organice (vegetale și animale), folosite la alimentație și ca medicamente, utilizarea materiilor tanante și a coloranților, cum și prelucrarea pieilor și utilizarea deșeurilor animale la îngrășarea solului, înainte de a cunoaște prelucrarea chimică a substanțelor minerale. Astfel, încă înainte de era noastră, chinezii cunoșteau obținerea zahărului și a materiilor colorante vegetale.

În antichitate, operațiile de fabricație se bazau, în special, pe procese mecanice și termice și pe procese de dizolvare a substanțelor solide în apă. În evul mediu au fost întreprinse cercetări chimice de laborator, pe baza cărora au fost elaborate o serie de metode experimentale și s-au descoperit numeroase combinații chimice noi.

Savanții egipteni și chinezi (în China se cunoșteau unele procese chimice încă în primele secole ale erei noastre, cu alte cuvinte, cu cîteva secole înainte de apariția alchimiei în Europa), cum și medicii și meșteșugarii din Rusia veche și alchimiștii arabi și europeni, din evul mediu, au adus o mare contribuție practică la dezvoltarea chimiei. Substanțele de bază ale chimiei moderne, de exemplu acizii minerali tari (sulfuric și azotic), au fost obținute pentru prima dată în secolul al VIII-lea al erei noastre, de către alchimistul arab Geber (Djafar) ș.a. Alchimiștii cunoșteau și apa regală (amestec de acid azotic și clorhidric), în care ei dizolvau aurul. Denumirea de vitriol, a acidului sulfuric concentrat, a apărut datorită faptului că, în evul mediu, acidul sulfuric se prepara din sulfat de fier, care la rîndul său se obținea

*) În Europa, porțelanul a început să se fabrice pentru prima dată abia în secolele al XVI-lea și al XVII-lea.

din șisturi care conțineau pirită (șisturi vitriolice, exploatate în Boemia, lîngă Pilsen).

În documentele evului mediu se întîlnesc primele descrieri ale unor operații chimice tehnice, de exemplu dizolvarea, cristalizarea, decantarea, filtrarea, distilarea, sublimarea, calcinarea, uscarea etc.

În Rusia veche, alchimia nu a avut niciodată o răspîndire; în schimb, chimia medicamentelor și unele meșteșuguri chimice au existat încă din evul mediu.

În secolele al IX-lea—al XII-lea, în Armenia se fabricau pergament și hîrtie, uleiuri eterice și vegetale, coloranți, produse ceramice, lianți, aliaje ale aurului și argintului etc.

O mare importanță practică a avut descoperirea, în secolul al XII-lea, a prafului de pușcă, care a exercitat o influență uriașă asupra tehnicii militare. În Rusia, praful de pușcă se folosea încă din secolul al XIV-lea. Pe timpul lui Ivan cel Groaznic, în Rusia se fabrica o cantitate mare de praf de pușcă din salpetru propriu (pe vremea aceea, artileria rusă era cea mai puternică din lume). Tot pe vremea aceea, în Rusia erau foarte dezvoltate prelucrarea gudronului, fabricarea carbonatului de potasiu (aceste două produse se exportau în cantități mari în alte țări), cum și obținerea pe scară industrială a sării comestibile din apele marine. În anul 1581 s-a deschis la Moscova prima farmacie. În anul 1632 s-a construit prima fabrică pentru obținerea oțelului, în care se prelucra minereu indigen.

În condițiile orînduirii sclavagiste și a orînduirii feudale, fabricațiile chimice — timp de mai multe secole — au fost numai meșteșuguri manuale, care se bazau în special pe date experimentale, adeseori întîmplătoare. Dezvoltarea fabricării produselor chimice decurgea foarte lent.

În evul mediu au început să fie colectate, sistematizate și descrise, diferitele fapte și observații din domeniul chimiei, acumulate anterior.

Chimia antichității și a evului mediu a fost o chimie aplicată, tehnică, care a servit pentru satisfacerea nevoilor zilnice, pentru tratamente, pentru ducerea războaielor și pentru diferite meșteșuguri (numite în Rusia „arte").

2. TEHNOLOGIA CHIMICĂ ÎN EPOCA CAPITALISMULUI

Începutul formării industriei chimice moderne datează din perioada sfîrșitului secolului al XVIII-lea și începutul secolului al XIX-lea.

Dezvoltarea rapidă a industriei, într-o serie de țări europene, a dus la o dezvoltare intensă a tehnicii și la creșterea întreprinderilor mari. Consumul intens de produse chimice, de către diferitele ramuri ale industriei prelucrătoare, a dus, implicit, la apariția de uzine mari.

Pînă în secolul al XVIII-lea, ca bază pentru stabilirea legilor chimiei și fizicii serveau, în special, faptele și observațiile din viață; cu alte cuvinte, știința culegea și generaliza datele practice. Începînd cu mijlocul secolului al XVIII-lea, știința începe să influențeze practica.

Din tabela 3, în care sînt indicate cele mai importante date cronologice, privind dezvoltarea industriei chimice, se poate vedea cît de recente sînt cele mai importante ramuri ale acestei industrii. Tabela arată că, în realitate, industria chimică a apărut în ultimiii 100—150 ani .

Tabela 3

Citeva date cronologice privind descoperirile tehnice şi darea în exploatare a primelor uzine

1632 — Prima fabrică de fontă din Rusia*).
1635 — O fabrică de sticlă construită în apropierea Moscovei.
1720 — Prima uzină chimică în Rusia**).
1791 — Fabricarea sodei, prin procedeul Leblanc***).
1801 — Prima fabrică de zahăr din Silezia.
1805 — Fabricarea acidului sulfuric de cameră, în Rusia.
1811 — Fabricarea sărurilor de crom, în Rusia.
1813 — Prima uzină de gaz de iluminat (Londra).
1831 — Descoperirea oxidării catalitice a bioxidului de sulf pe catalizator de platină, de către Philips****).
1837 — Descoperirea galvanoplastiei de către Iacobi*****).
1839 — Descoperirea vulcanizării cauciucului.
1841 — Fabricarea superfosfatului, prin procedeul Liebig.
1842 — Sinteza anilinei prin reducerea nitro-benzenului, descoperită de Zinin.
1843 — Extracţia aurului din minereuri, prin cianurare, prin procedeul lui Bagration.
1854 — Fabricarea oţelului în convertizoare.
1864 — Fabricarea oţelului în cuptoare Siemens-Martin.
1864 — Fabrica de îngrăşăminte de potasiu din Stassfurth.
1865 — Uzina de sodă, prin procedeul amoniacal Solvay.
1865 — Descoperirea aluminotermiei (reducerea oxizilor metalici cu aluminiu), de către Beketov.
1871 — Piroliza hidrocarburilor din ţiţei, prin procedeul Letnîi.
1877 — Sinteza diizobutilenei.
1870—1878 — Sinteza indigoului.
1881 — Sinteza acetaldehidei din acetilenă, de către Kucerov.
1884 — Fabricarea acidului sulfuric oleum prin procedeul catalitic, la uzina Tentelev din Petersburg******).
1884 — Sudura electrică a metalelor, după Bernados şi Slaveanov.
1888 — Obţinerea aluminiului prin electroliză, în Elveţia.
1889 — Sinteza eterului etil-izopropilic din acetilenă, prin procedeul Favorski.
1889 — Fabricarea mătăsii artificiale.
1890 — Obţinerea clorului şi a sodei caustice prin electroliză.
1891 — Sublimarea fosforului din fosfat, în cuptoare electrice.
1890—1899 — Cracarea ţiţeiului sub presiune, prin procedeul Şuhov.
1892 — Descoperirea pulberii fără fum, de către D. I. Mendeleev.
1896 — Fabricarea cianamidei de calciu, în Franţa.
1898 — Obţinerea aerului lichid, prin procedeul Linde.
1898 — Obţinerea radiului, de către Sklodovska-Curie.
1902 şi în anii următori — Hidrogenarea hidrocarburilor sub presiune.
1904 — Fabricarea carburii de calciu.
1906 — Oxidarea catalitică a alcoolului metilic pînă la formaldehidă, de către Orlov.
1911 — Aromatizarea catalitică a naftenelor cu ciclu de şase atomi de carbon, prin procedeul Zelinski.
1913 — Sinteza amoniacului, în Germania.
1915 — Masca de gaze a lui Zelinski.
1917 — Fabricarea acidului azotic prin oxidarea amoniacului, la Iuzovka (actualmente Stalino), prin procedeul Andreev.

---

*) In anul 1569 Ivan cel Groaznic a aprobat construirea unei fabrici producătoare de oţel la Solvîcegodsc. Nu se ştie însă dacă această fabrică a fost construită.

**) Prima uzină a lui Savelov şi fraţii Tomilin, lîngă Moscova, producea acid azotic, sulfat feros, vopsele, terebentină, colofoniu.

***) Pentru prima dată, soda a fost obţinută, în laborator, din sulfat de sodiu, prin reducerea cu cărbune, de către acedemicianul rus Lacsman, cu 27 ani înaintea lui Leblanc.

****) Prima uzină pentru obţinerea catalitică a acidului sulfuric a fost dată în exploatare în Belgia, în anul 1847.

*****). B. S. Iacobi (1801—1874) a fost membru al Academiei de Ştiinţe din Petersburg (catedra de tehnologie).

******). Fabricarea acidului sulfuric oleum după schema uzinei Tentelev, din gazele cuptoarelor de pirită, a început în anul 1897.

1918 — Desintegrarea atomului, de către Rutherford.
1919 — Cracarea țițeiului în prezența clorurii de aluminiu, prin procedeul Zelinski.
1923 — Sinteza metanolului din oxid de carbon și hidrogen, în Germania.
1927 — Fabricarea benzinei sintetice, în Germania.
1929 — „Cracarea sovietică", a țițeiului, prin procedeul Șuhov și Kapeliușnikov.
1931 — Primul ciclotron.
1932 — Fabricarea cauciucului sintetic în U.R.S.S, prin procedeul Lebedev.
1932 — Obținerea apei grele, prin electroliză.
1934 — Descoperirea radioactivității artificiale, de către I. Curie și F. Joliot.
1935 — Sinteza acridinei, în U.R.S.S.
1936 — Fabricarea sulfamidelor pentru scopuri farmaceutice.
1936 și anii următori — Aromatizarea hidrocarburilor parafinice (pe bază lucrărilor lui Moldavski, Kazanski, Plate, Karjeva).
1936—1937 — Sinteza vitaminelor A și B_1.

(Urmare la tabela 3)

1937 — Gazificarea subterană a cărbunelui, propusă de D. I. Mendeleev încă în anul 1887 (prima instalație experimentală, în U.R.S.S.).
1939 — Fabricarea fibrelor poliamidice sintetice.
1939—1943 — Sinteza hormonilor sexuali.
1940 și anii următorii — Sinteza polimerilor înalți organosilicici, de către Andreanov.
1941 — Sinteza eterilor vinilici, prin procedeul Favorski.
1942 — Sinteza tehnică a ciclo-octotetraenei (C_8H_8) din acetilină, în Germania.
1947 — Sinteza industrială a polifluoretilenelor („Teflon" etc.).
1944—1948 — Utilizarea oxigenului pentru intensificarea fabricării oțelului, a fontei, a bioxidului de sulf etc. (Bardin, Lebedkov etc.).
1949 — Sinteza tehnică a sterinelor (a cortizonului și a altor preparate farmaceutice din această grupă).
1950 — Sinteza tehnică a antibioticului sintomicină.

Firește că în tabela 3 s-a omis un număr foarte mare de produse chimice și de descoperiri în domeniul chimiei. Din această tabelă, însă, reiese foarte limpede contribuția excepțională adusă de chimiștii ruși și sovietici la dezvoltarea tehnologiei și a industriei chimice *).

În Rusia, pe timpul lui Petru I, care s-a ocupat el însuși cu analiza chimică a minereurilor, și a manifestat un viu interes pentru pirotehnie, metalurgie, fabricarea pigmenților și a altor produse chimice **), au început să funcționeze fabrici de acid azotic, de sulf, sulfați, alauni, pigmenți și altele. S-a extins foarte mult fabricarea fontei, în special în Urali, iar în prima jumătate a secolului al XVIII-lea începe în Rusia extracția și prelucrarea chimică a minereurilor de platină. Petru I a luat o serie de măsuri care au contribuit la dezvoltarea mineritului, a metalurgiei și a meșteșugurilor chimice.

În anul 1720 a fost înființat primul laborator de chimie pentru analiza minereurilor, a sărurilor, vopselelor, materialelor refractare și a altor produse.

---

*) Pentru completarea datelor cronologice din tabela 3 nu este lipsit de interes de amintit că în U.R.S.S. primele institute de cercetări științifice ale industriei chimice au fost create în anul 1918—1919, iar primul institut specializat de chimie tehnologică (Institutul D. I. Mendeleev), în anul 1920. In Rusia prerevoluționară au existat facultăți de chimie numai în cîteva școli superioare tehnice. Cele mai vechi dintre aceste școli sînt: Școala superioară tehnică din Moscova (înființată în anul 1826) și Institutul tehnologic din Petersburg (înființat în anul 1828). În universități, pregătirea de chimiști se făcea la facultățile de fizico-matematici.

**) *P. M. Luchianov* (v. cartea lui „Istoria meșteșugurilor chimice și a industriei chimice în Rusia", Vol. I., Ed. Acad. de Științe a U.R.S.S., 1948) a descoperit de curînd documente istorice interesante care se referă la această epocă.

In anul 1724 a fost infiinţată la Petersburg Academia de Ştiinţe, care, curind, a devenit renumită prin lucrările genialului Lomonosov.

M. V. Lomonosov a descoperit legea conservării materiei, a formulat teoria cinetică moleculară a structurii materiei şi a început să introducă în practica chimiei „măsura şi greutatea". El este întemeietorul chimiei fizice. In domeniul chimiei industriale, Lomonosov s-a ocupat de metalurgie, de fabricarea sticlei şi de alte procese chimico-tehnologice. El a fost primul care a cercetat minereurile de crom indigene şi o serie de alte săruri naturale, a organizat fabricarea albastrului de Berlin şi a altor coloranţi.

In anul 1764 Academicianul Lacsman de la Academia de Ştiinţe din Petersburg a folosit pentru prima dată sulfatul de sodiu la fabricarea sticlei; de asemenea, prin reducerea acestei substanţe cu cărbune, el a obţinut sodă, pe scară de laborator, cu mult înaintea lui Leblanc. In anul 1811 a început să funcţioneze în Rusia prima uzină de săruri de crom. Numărul de întreprinderi de distilare a răşinilor, în care se obţineau din lemn: gudron, smoală, terebentină, colofoniu, acetat de calciu şi cianură de potasiu, era de peste 1 000, la sfîrşitul secolului al XVIII-lea, iar numărul de intreprinderi care produceau carbonat de potasiu se ridica la 100.

La sfîrşitul secolului al XVIII-lea, Lavoisier a formulat o nouă teorie a arderii (în locul teoriei flogisticului) *) şi a formulat, pentru a doua oară (40 de ani după Lomonosov), legea conservării materiei.

La începutul secolului al XIX-lea, o serie de savanţi renumiţi, ca Dalton, Berzelius, Hess şi alţii, au adus o nouă contribuţie importantă la propăşirea fizicii şi a chimiei. La cercetarea calitativă a problemelor s-a adăugat studiul cantitativ, apare analiza ştiinţifică; de asemenea, datele experimentale au început să fie interpretate teoretic în măsură mult mai mare. La realizarea proceselor tehnologice, se acordă o atenţie tot mai mare laturii lor economice.

Această perioadă nu este numai o perioadă de cotitură în dezvoltarea ştiinţelor, ci reprezintă, totodată, începutul construirii de uzine chimice mari, începutul formării unei industrii chimice de sine stătătoare, care îşi propune fabricarea în masă a diferitelor produse.

Revoluţia burgheză din anul 1789 a exercitat o influenţă uriaşă asupra dezvoltării chimiei şi a tehnologiei chimice, nu numai în Franţa, ci şi în alte ţări. Noua clasă, burghezia, progresistă în vremea aceea, a căutat să distrugă orînduirea socială veche, să suprime îngrădirile care stăteau în calea dezvoltării forţelor de producţie şi ale tehnicii. Această perioadă a fost un imbold pentru dezvoltarea învăţămîntului tehnic. Intii în Franţa, şi apoi în alte ţări, au fost create primele şcoli superioare pentru pregătirea de ingineri şi tehnicieni, iar în programa analitică a şcolilor medii s-a mărit mult volumul de ore de matematică, de ştiinţe tehnice şi de ştiinţe naturale.

Institutul Naţional Francez (pînă în anul 1791 — Academia de Ştiinţe) soluţionează — la propunerea guvernului — o serie de probleme actuale ale tehnologiei chimice.

Incepînd cu sfîrşitul secolului al XVIII-lea, pînă la mijlocul secolului al XIX-lea, s-a dezvoltat mai ales fabricarea de produse anorganice: producţia de acizi, de baze şi de săruri, reunite în momentul de faţă sub denumirea de industria chimică de bază. Aceste ramuri ale chimiei s-au dezvoltat în perioada aceea ca ramuri auxiliare, secundare, care aprovizionau cu produ-

*) Oxigenul atmosferic a fost descoperit în anul 1774, iar hidrogenul din apă, în anul 1766.

sele lor, finite și intermediare, industria textilă, metalurgia, industria sticlei, industria pielăriei, industria grăsimilor, cum și alte ramuri industriale.

In această perioadă apar o serie de noi fabricații, de exemplu fabricarea sodei din sare comestibilă (după procedeul Leblanc), pentru aprovizionarea industriei de săpun, a industriei sticlăriei și a industriei textile. Fabricarea continuă a acidului sulfuric în camere de plumb, fabricarea clorului (prin oxidarea acidului clorhidric) pentru inălbirea țesăturilor *), distilarea uscată a lemnului cu folosirea gazului la încălzire, la iluminare și la obținerea acidului acetic, saponificarea grăsimilor, extracția zahărului din sfecla de zahăr etc., apar în aceeași perioadă.

Realizarea, în Franța, a fabricării sodei după procedeul Leblanc (prin reacția sulfatului de sodiu, obținut din sare comestibilă, cu cărbune și carbonat de calciu) a avut o importanță excepțională pentru dezvoltarea industriei chimice într-o serie de țări. Prioritatea fabricării sodei după procedeul Leblanc a putut fi menținută numai un scurt timp de către Franța. Datorită dezvoltării rapide a industriei britanice și a creșterii consumului de produse sodice in industria sticlei, a săpunurilor, textilelor și în alte ramuri industriale ale țărilor europene, incepind cu deceniul 1820—1830 apar zeci de fabrici de sodă **). In jurul anului 1860, uzinele din Europa produceau aproximativ un milion de tone de sodă și citeva sute de mii de tone de acid clorhidric, din care o parte importantă se utiliza pentru obținerea clorurii de var și a unei serii de alte produse.

Procedeul Leblanc a avut drept consecință dezvoltarea industriei acidului sulfuric ***), necesar pentru obținerea sulfatului de sodiu din clorură de sodiu conform relației:



$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl.$$

Pe baza acidului clorhidric gazos care se degajă în acest proces, s-a dezvoltat fabricarea sărurilor sale, a clorului și a combinațiilor clorurate, în special a clorurii de var. Necesitatea valorificării sulfurii de calciu, un deșeu al industriei sodei, a dus la prelucrarea acesteia în acid sulfuric, prin intermediul hidrogenului sulfurat.

Mărirea producției și ieftinirea procesului de fabricație a acidului sulfuric a dus la o mare extindere a folosirii acestuia la fabricarea unei serii de acizi și de săruri minerale și organice, cum și în alte ramuri industriale.

Pe baza fabricării sodei și a acidului sulfuric, s-au dezvoltat noi și numeroase ramuri ale industriei chimice. Nivelul industriei chimice a diferitelor țări se apreciază după nivelul producției de acid sulfuric și de sodă.

Timp de cîteva decenii, așa-numitul ciclu Leblanc devine producția principală a industriei chimice de bază în toate țările avansate din punct de vedere tehnic.

Uzinele de sodă, care lucrau după procedeul Leblanc, s-au dezvoltat, treptat, in combinate mari, grandioase, care au adus o serie de dificultăți în exploatare. In afară de aceasta, procedeul Leblanc necesită materii prime foarte variate, obținindu-se un produs relativ costisitor. Era necesar să se găsească noi procedee, mai economice, de obținere a sodei, care nu necesitau fabricarea acidului sulfuric și prelucarea sării comestibile în sulfat de sodiu.

*) Utilizarea clorului în locul oxigenului la înălbirea țesăturilor a scurtat durata acestei operații de la două luni la cîteva ore.

**) In anul 1864 a fost construită în Rusia, la Barnaul, o uzină care lucra după procedeul Leblanc.

***) Pe vremea aceea, industria textilă era consumatorul principal de acid sulfuric.

Lucrările în această direcție au durat mulți ani. În anul 1860, această problemă a fost soluționată în mod reușit de frații Solvay (în Belgia), care au propus fabricarea sodei prin reacția sării comestibile cu amoniac și bioxid de carbon (așa-numitul procedeu amoniacal).

Pentru fabricarea sodei după procedeul Solvay, este nevoie numai de sare comestibilă, de calcar și de cantități foarte mici de amoniac (deoarece amoniacul se recuperează). Cantitatea de combustibil necesar era aproape de trei ori mai mică. După cîțiva ani, acest procedeu a fost aplicat într-o serie de țări, deoarece este mai superior, continuu, și mult mai economic decît procedeul Leblanc.

La eliminarea procedeului Leblanc a contribuit în mare măsură și apariția procedeului electrochimic de obținere a clorului și a hidroxizilor alcalini, procedeu aplicat în industrie în anul 1888. Pînă atunci, hidroxizii alcalini se obțineau din sodă, iar clorul și clorura de var — din acidul clorhidric care se obținea în ciclul Leblanc. La începutul secolului al XX-lea, acest procedeu a pierdut locul de frunte ocupat mai înainte.

În cursul secolului al XIX-lea s-a modificat foarte mult și fabricarea industrială a acidului sulfuric, atît în privința procedeelor de fabricație, cît și în privința materiilor prime întrebuințate. Deși primele uzine cu camere au apărut la sfîrșitul secolului al XVIII-lea *), fabricarea acidului sulfuric a început să se dezvolte pe scară largă abia la începutul secolului al XIX-lea. Atunci s-a construit în Rusia prima uzină de acid sulfuric, care funcționa după procedeul camerelor.

Evenimentul cel mai important în tehnica fabricării acestui produs a fost aplicarea noului procedeu de contact la obținerea acidului sulfuric concentrat (anhidru și a oleumului). Primele uzine de acid sulfuric de contact au fost construite la sfîrșitul deceniului 1890—1900, în același timp în Rusia (Petersburg) și în Germania. Dată fiind apariția de noi ramuri industriale, inclusiv a industriei de explozivi și a celei de îngrășăminte minerale, necesarul de acid sulfuric a crescut repede, iar la începutul secolului al XX-lea producția mondială anuală de acid sulfuric se cifrează la circa 4 500 000 t**).

În urma creșterii rapide a orașelor și a populației în prima jumătate a secolului al XIX-lea, se mărește mult necesarul de produse alimentare și de produse agricole, astfel că apare necesitatea de a mări suprafețele însămînțate și de a intensifica agricultura; pentru sporirea recoltelor, se trece la folosirea îngrășămintelor minerale. În anul 1841 a fost realizat un procedeu simplu de fabricare a superfosfatului, un îngrășămînt cu fosfor, cu acțiune rapidă (din făină de oase sau din fosforite și acid sulfuric), propus de Liebig. După două-trei decenii, îngrășămintele minerale se folosesc în majoritatea țărilor avansate. Descoperirea unor zăcăminte foarte bogate de fosforite, în Africa de Nord și în alte țări, a făcut posibilă construirea pe scară largă a unor uzine de superfosfați.

În deceniul 1870—1880, în Germania apare o nouă ramură mare a industriei chimice și miniere, ramura îngrășămintelor de potasiu. Pînă la primul război mondial, Germania a avut monopolul aprovizionării cu acest produs a tuturor țărilor din lume.

Odată cu descoperirea unor zăcăminte uriașe de salpetru în America de

*) În a doua jumătate a secolului al XVIII-lea, acidul sulfuric se obținea în condiții primitive și pe scară redusă, apropiată de faza de laborator.

**) În prezent, producția mondială de acid sulfuric (după date incomplete) depășește 22 000 000 t (fără U.R.S.S.).

Sud (Chili) *) la începutul secolului al XIX-lea, începe să se dezvolte producția și utilizarea îngrășămintelor cu azot. Timp de circa 100 de ani, salpetrul de Chili s-a exportat (pînă la primul război mondial), aproape în toate țările, pentru fabricarea acidului azotic, a explozivilor și a azotaților. Utilizarea salpetrului de Chili, ca îngrășămînt mineral, s-a dezvoltat mult începînd cu anul 1880; în anul 1913 extracția de azotat de sodiu se cifrează la 2 600 000 t **). Îngrășămintele cu azot (sub formă de sulfat de amoniu) se obțineau, în parte, din amoniacul care se degajă ca produs secundar la cocsificarea cărbunelui.

Dependența producției de acid azotic de importul de salpetru de Chili a determinat pe mulți cercetători să caute în mod insistent noi procedee de fabricare a combinațiilor de azot, prin combinarea azotului atmosferic. Această problemă a fost soluționată prin oxidarea azotului din aer în arcul electric ***), prin combinarea azotului atmosferic cu carbura de calciu sub formă de cianamidă de calciu, în cuptoare electrice și, în sfîrșit, prin sinteza amoniacului din azot și hidrogen, la presiuni înalte, care este metoda cea mai economică. Procesul oxidării catalitice a amoniacului la acid azotic a fost realizat în Rusia în anul 1916, pe baza lucrărilor ing. I. I. Andreev.

Procedeele de sinteză a amoniacului au fost studiate timp de cîțiva ani înainte de primul război mondial. Procedeul de sinteză a amoniacului, propus de chimistul Haber, a fost realizat în secret de germani în anul 1913. Mulțumită acestui fapt, în ciuda blocadei, contrar așteptării adversarilor, Germania a reușit să producă în cursul primului război mondial acid azotic și explozivi din materii prime proprii.

Realizarea pe scară industrială a noului proces de sinteză a amoniacului (foarte complicat în ceea ce privește aparatura utilizată), care are loc în fază gazoasă, la temperaturi și la presiuni înalte, în prezența unor catalizatori foarte activi, reprezintă o nouă etapă în dezvoltarea tehnologiei chimice. Sinteza amoniacului, realizată în mari proporții într-un număr mare de țări, a determinat, în multe privințe, căile dezvoltării industriei chimice moderne, inclusiv a unei serii de industrii mari de sinteze organice de bază. Amoniacul și acidul azotic au devenit produse accesibile și relativ ieftine. Soluționarea unor probleme complicate, privind construcția aparaturii (inclusiv căutarea de metale rezistente la coroziune), legate de realizarea sintezei amoniacului, a permis să se folosească această experiență în alte procese tehnologice noi, de exemplu în procedeele de sinteză a alcoolilor, a cauciucului sintetic, a carburanților pentru motoare etc.

Prin urmare, dacă în cursul secolului al XIX-lea, sodiul și sulful (fabricarea sodei și acidului sulfuric) au avut cea mai mare importanță în industria chimică de bază, în secolul al XX-lea se adaugă la aceste elemente azotul, fosforul și carbonul (combinații organice sintetice — alifatice și aromatice).

Nu există posibilitatea să se analizeze amănunțit istoria dezvoltării metalurgiei. Se menționează numai că, pe măsura dezvoltării industriei chimice și a metalurgiei, s-au intensificat și legăturile tehnologice și economice

---

*) Pînă atunci se folosea salpetrul de India; în afară de aceasta, azotatul de sodiu se extrăgea din unele soluri și deșeuri (bălegar etc.) prin extracție cu apă.

**) În anul 1950, datorită concurenței îngrășămintelor cu azot sintetic, extracția salpetrului de Chili a scăzut la 1 600 000 t.

***) În Rusia, sinteza acidului azotic din aer, în arcul electric, a fost studiată de *V. F. Mitkevici* și *A. I. Gorbov*.

dintre aceste sectoare. Dacă în secolul al XIX-lea metalurgia se limita la fabricarea fontei, a oțelului și a unui număr mic de metale neferoase și nobile, la începutul secolului al XX-lea au crescut mult cerințele față de metalurgie, datorită dezvoltării construcției de mașini, a industriei electrotehnice și a celei chimice. Din acest motiv, proporțiile producției și ale sortimentului industriei metalurgice cresc mult. Se mărește numărul de metale neferoase folosite și se înființează industrii noi, de metale ușoare (aluminiu, magneziu, sodiu etc.), de metale rare (molibden, vanadiu, nichel, cobalt, wolfram etc.) și nobile (rodiu, iridiu, paladiu etc.). O dată cu diferitele tratamente termice, în metalurgie se aplică electroliza și operațiile „umede" (dizolvarea, cristalizarea etc.), care apropie procesele metalurgice de procesele pur chimice. În compoziția fontelor, a oțelurilor și a aliajelor de metale neferoase, se introduc din ce în ce mai mult adaosuri de „aliere", care măresc rezistența chimică, mecanică și termică, a acestor materiale. Mulțumită acestui fapt, se rezolvă o serie de probleme foarte dificile, privind construcția aparaturii chimice.

În afară de aprovizionarea reciprocă cu produse, în secolul al XX-lea apare tendința *combinării tehnologice* a fabricațiilor metalurgice cu cele chimice. Astfel, gazele conținînd bioxid de sulf ale topitoriilor de cupru și de zinc sînt utilizate în uzinele de acid sulfuric cum și în alte uzine, iar deșeurile uzinelor de acid sulfuric (cenușile de pirită) reprezintă o materie primă pentru elaborarea fontei. Zgurile metalurgice se utilizează, parțial, la fabricarea materialelor de construcție, a îngrășămintelor cu fosfor etc.

Este cazul să amintim că la sfîrșitul secolului al XVIII-lea și la începutul secolului al XIX-lea au fost nu numai inventate și realizate pe scară largă anumite industrii chimice excepționale prin importanța lor (în special industria acizilor, a bazelor și a sărurilor minerale), ci au apărut și primele institute superioare de învățămînt al chimiei, care au jucat un rol mare în dezvoltarea tehnologiei chimice ruse. Din această perioadă datează editarea în Rusia a primelor lucrări sistematice de tehnologie chimică. În anul 1807 a apărut manualul lui I. A. Dvigubski *), profesor la Universitatea din Moscova, iar în anul 1828, manualul lui F. A. Denisov **), profesor la aceeași universitate. În afară de primul academician-chimist rus Lomonosov și de profesorii amintiți, o contribuție importantă la dezvoltarea tehnologiei chimice în Rusia, pînă la jumătatea secolului al XIX-lea, au adus-o academicienii Severghin și Lovit, profesorii Sceglov și Kitari.

A doua jumătate a secolului al XIX-lea și începutul secolului al XX-lea (pînă la primul război mondial) se caracterizează printr-o dezvoltare rapidă a industriei substanțelor organice de sinteză, care au înlocuit multe produse naturale scumpe și puțin accesibile și diferite materii prime vegetale deficitare. Dezvoltarea sintezei organice nu a micșorat, ci dimpotrivă, a stimulat dezvoltarea industriei de produse anorganice.

Realizarea pe cale industrială a sintezelor organice a devenit posibilă, mulțumită succeselor importante ale chimiei organice de la începutul și mijlocul secolului al XIX-lea. Cercetările practice ale lui Berzelius, Woehler, Liebig, a savanților ruși N. N. Zinin, A. M. Butlerov, V. V. Markovnikov și

*) *I. Dvigubski,* Noțiuni elementare de tehnologie sau descrierea sumară a operațiilor efectuate în uzine și fabrici, 1807.

**) *F. Denisov,* Manual de tehnologie generală sau a tuturor lucrărilor, mijloacelor, uneltelor și mașinilor folosite în diferite arte tehnice, 1828.

alții, și, în primul rînd, teoria structurii chimice, elaborată de A. M. Butlerov, a constituit o bază solidă pentru dezvoltarea industriei organice de sinteză.

În prima jumătate a secolului al XIX-lea se pun bazele așa-numitei sinteze organice fine, în special a sintezei combinațiilor aromatice.

În anul 1825, Faraday a descoperit benzenul. În anul 1842, eminentul chimist rus N. N. Zinin *), profesor la Universitatea din Kazan, a redus nitro-benzenul pînă la anilină. Pe baza acestei descoperiri, a apărut ulterior fabricarea pe scară industrială a coloranților de anilină, iar mai tîrziu numeroase alte sinteze organice fine (preparate farmaceutice) etc.

În anul 1845, Hoffman a extras pentru prima dată benzen din gudronul de huilă **). Curînd după aceea, din produsele rezultate la distilarea gudronului de huilă s-au obținut și alte hidrocarburi aromatice: toluenul, xilenul, naftalina, antracenul etc. Hidrocarburile obținute au format materia primă de bază (sau produsele intermediare) pentru obținerea a sute de produse de mare valoare, de exemplu nitro-benzenul, anilina, piridina, benzaldehida, alizarina, fenolul, acidul picric, acidul salicilic și multe altele.

În deceniul 1850—1860 s-a realizat sinteza unei serii de hidrocarburi aromatice, de coloranți (alizarină, moveină, fucsină, indigo etc.), de preparate farmaceutice și cosmetice. Pe baza acestor sinteze s-a dezvoltat puternica industrie farmaceutică și cea a coloranților de anilină. La începutul secolului al XX-lea se produc pe scară industrială cîteva mii de combinații organice.

Pe la mijlocul secolului al XIX-lea, datorită numeroaselor sinteze și lucrări teoretice ca: elaborarea teoriei structurii, stabilirea formulei benzenului, apariția concepțiilor despre seriile omoloage, clasificarea combinațiilor organice etc., s-a pus temelia dezvoltării rapide pe scară industrială a sintezelor combinațiilor organice aromatice și, ulterior, a unui număr mare de alte combinații organice.

În activitatea teoretică variată și amplă a chimiștilor organicieni din a doua jumătate a secolului al XIX-lea, un loc de seamă a fost ocupat de chimiștii ruși, care au efectuat numeroase lucrări de importanță mondială. Genialul savant rus A. M. Butlerov, care a elaborat teoria structurii combinațiilor organice, a realizat pentru prima dată o serie de sinteze strălucite, printre care prima sinteză a unui hidrat de carbon, sintezele diferiților alcooli, a multor hidrocarburi etc. și a fost șeful celor mai strălucite și înalte școli ruse de chimiști organicieni (școlile din Kazan și Petersburg). V. V. Markovnikov (1838—1904), profesor la Universitatea din Moscova și la Universitatea din Kazan, a adus o contribuție imensă în domeniul studiului izomeriei, al legăturii chimice și al chimiei hidrocarburilor parafinice. A. M. Zaițev (1841—1910), profesor la Universitatea din Kazan, a lucrat în domeniul sintezei alcoolilor, a acizilor nesaturați, a oxiacizilor și a lactonelor. În domeniul terpenelor au fost publicate numeroase lucrări de către pro-

*) Acest eminent savant rus, care a lucrat în condiții deosebit de grele, în afară de „transformarea nitro-benzenului în anilină", reacție înscrisă cu litere de aur în istoria chimiei, a făcut diferite lucrări în domeniul chimiei, al tehnologiei chimice, fizicii, mecanicii și al altor discipline.

**) Realizarea pe scară industrială a distilării uscate a huilei, pentru obținerea cocsului (secolul al XVII-lea) și a gazului de iluminat și de cocserie (începutul secolului al XIX-lea) a jucat un rol foarte important în dezvoltarea metalurgiei și a industriei organice de sinteză.

fesorul E. E. Wagner (urmat de F. M. Flavițki și alții). L. N. Șișkov, a studiat acidul fulminic și sărurile acestuia (1857); N. N. Sokolov a preparat pentru prima dată acidul glicolic. „Bunicul chimiștilor ruși", prof. A. A. Voskresenski (1809—1880) a stabilit structura chinonei și a altor combinații chimice noi. El a fost mentorul unei școli mari de chimiști, din care provin D. I. Mendeleev, N. N. Beketov, N. A. Menșutkin și numeroși alți savanți cu renume.

Cu toate că minunatele lucrări creatoare ale chimiștilor organicieni ruși au fost de mare importanță, influența lor directă asupra dezvoltării industriei chimice ruse a fost mică în timpul acela, atît din cauza slabei dezvoltări a acestei industrii, cît și datorită subaprecierii lucrărilor savanților ruși de către guvernul țarist. Cu toate acestea, chimiștii organicieni ruși au adus și în această perioadă (mijlocul secolului al XIX-lea) o contribuție importantă la punerea temeliei industriei organice de sinteză, formulînd noi procedee tehnologice și elaborînd bazele teoretice ale celor mai importante sinteze.

În ultimii ani, pe baza studierii a numeroase documente istorice, s-a stabilit că ploconirea față de știința și tehnica apusului și minimalizarea științei ruse (minimalizare susținută de capitaliștii străini, care importau produse chimice în Rusia), de către cercurile guvernamentale ale Rusiei țariste, a dus la concluzii greșite și tendențioase cum că, caracterul tehnicii ruse ar fi reproducere de date cunoscute, în ciuda recunoașterii, atît în Rusia, cît și în străinătate, a realizărilor creatoare excepționale ale științei chimice ruse. Numeroase descoperiri și realizări ale chimiștilor ruși au fost trecute sub tăcere; multe din noile procedee de fabricație, elaborate în Rusia, au fost puse în practică mai întîi în străinătate și numai după aceea în industria rusă (de exemplu, sinteza anilinei — realizată de Zinin, sinteza acetaldehidei după Kucerov etc.).

Dintre lucrările de sinteză, de la mijlocul secolului al XIX-lea, care au exercitat o mare influență asupra progresului tehnologiei, trebuie menționată, de asemenea, sinteza acidului acetic, sinteza pe cale electrolitică a hidrocarburilor, sinteza benzenului, a alcoolului metilic, acidului formic din oxid de carbon, alcoolului izopropilic din propilenă, sintezele de grăsimi din glicerină și acizi, efectuate de Berthelot, obținerea carburii de calciu de către Woehler etc.

O serie de cercetări subtile au permis să se descopere, și apoi să se sintetizeze, combinații complexe naturale cu activitate fiziologică (preparate medicamentoase), de exemplu cocaina, acizii piruvic, salicilic, cianhidric etc., numeroși eteri și alcooli.

Dintre lucrările renumite din ultimii douăzeci și cinci de ani ai secolului al XIX-lea, trebuie menționată sinteza catalitică a acetaldehidei, prin hidratarea acetilenei (în anul 1884), realizată de M. G. Kucerov, care, ulterior a fost transpusă pe scară industrială. În anul 1881, I. Kondakov a stabilit pentru prima dată posibilitatea polimerizării fotochimice a diizopropilenei, obținînd o substanță de tipul cauciucului, iar ulterior, din 2,3-dimetil-butadienă el a obținut o masă elastică cu aspectul pielii. În anul 1885, Chardonet a obținut o fibră artificială din derivații celulozei.

Tot în acel timp s-a studiat formarea esterilor din alcooli și acizi, s-au sintetizat pentru prima dată zaharina, camforul, acidul ftalic, s-a realizat polimerizarea fotochimică a combinațiilor vinilice, s-au obținut hidrocarburi



sintetice, polipeptide, purine etc., a fost utilizată pentru prima dată clorura de aluminiu drept catalizator activ pentru o serie de sinteze organice.

La sfîrşitul secolului al XIX-lea se pun bazele ştiinţifice ale biochimiei tehnice; Büchner stabileşte că fermentaţia alcoolică este provocată de fermentul zimaza (1897); A. N. Bah elaborează teoria proceselor oxidative; se studiază, de asemenea, diferiţi fermenţi şi enzime.

Pe baza lucrărilor teoretice şi a propunerilor lui D. I. Mendeleev şi V. V. Markovnikov, la sfîrşitul secolului al XIX-lea, primele mari întreprinderi din Baku au procedat la prelucrarea chimică a ţiţeiului. M. I. Konovalov a elaborat procedeele de nitrare a hidrocarburilor parafinice.

Din aceeaşi perioadă datează lucrările excepţionale ale lui D. I. Mendeleev asupra pulberilor fără fum; el a descoperit „pirocolodiul", care a jucat un rol extrem de mare în tehnologia pulberilor.

Creşterea rapidă a industriei chimice a fost însoţită de dezvoltarea intensă, în ţările avansate, a industriei construcţiilor de aparate pentru industria chimică.

În Rusia, la sfîrşitul secolului al XIX-lea au fost construite uzine pentru fabricarea sodei, o serie de fabrici de acid sulfuric de camere şi de contact, s-a trecut la fabricarea clorului şi a sodei caustice pe cale electrochimică, s-a organizat fabricarea superfosfatului, a clorurii de var şi a unui număr mare de alte săruri. În timpul acela, fabricarea produselor organice s-a dezvoltat puţin; o serie de uzine s-au ocupat numai cu prelucrarea produselor intermediare importante.

În anul 1913 existau în Rusia 70 de uzine mari şi mijlocii (pentru acel timp) de produse chimice. În timpul acela, industria chimică rusă satisfăcea consumul intern de acizi şi de baze minerale, de clorură de var şi de unele săruri. În ceea ce priveşte îngrăşămintele (a căror importanţă pentru o ţară atît de mare ca U.R.S.S. nu necesită nici un fel de explicaţie), cea mai mare parte se importa din străinătate; insecticide şi fungicide nu s-au produs de loc în Rusia.

Trebuie amintit aici, în mod special, rolul excepţional jucat de lucrările şi de notele creatorului sistemului periodic, D.I. Mendeleev, asupra problemelor dezvoltării industriei chimice ruse, şi a introducerii chimiei în diferitele ramuri ale economiei. Lucrările lui, splendide prin profunzimea bazei lor ştiinţifice, prin concepţiile largi şi iniţiativa creatoare, „Contribuţii la cunoaşterea Rusiei", „Ştiinţa despre industrie", „Tariful raţional", „Siderurgia în Urali", „Industria petrolieră în statul american Pensilvania şi în Caucaz" etc., au trasat un program măreţ de lucrări în domeniul construirii şi dezvoltării întreprinderilor chimice, metalurgice, carbonifere, petroliere etc., în domeniul dezvoltării bazei de materii prime minerale şi a bazei energetice, în domeniul combinării raţionale a industriei cu agricultura, în domeniul amplasării geografice a noilor întreprinderi, în domeniul asigurării lor cu mijloace de transport, în domeniul politicii protecţioniste a industriei chimice ruse faţă de dependenţa de străinătate etc. Fiind un patriot înflăcărat şi un luptător neînfricat pentru independenţa şi puterea economică a Rusiei, un adept al unităţii perfecte între teorie şi practică, între ştiinţă şi producţie, îmbinînd strîns tehnica cu economia, executînd diferite cercetări asupra tehnologiei chimice şi vizitînd personal numeroase uzine şi mine, D. I. Mendeleev a formulat numeroase idei şi propuneri pline de curaj. Multe din aceste idei şi propuneri au putut fi realizate numai după Marea Revoluţie Socialistă din Octombrie (gazificarea subterană a cărbunelui, crearea unei baze

carbonifere-metalurgice în apusul țării, dezvoltarea fabricării și a utilizării îngrășămintelor minerale, crearea unei puternice industrii chimice de bază cu folosirea materiei prime indigene, prelucrarea chimică avansată a țițeiului și a cărbunelui, construirea de conducte lungi pentru transportul țițeiului, organizarea unor noi ramuri industriale etc.). Din acest motiv, D. I. Mendeleev poate fi considerat, pe bună dreptate, precursorul aplicării chimiei în industria și în agricultura sovietică.

3. INDUSTRIA CHIMICĂ ÎN EPOCA IMPERIALISMULUI

Înainte de primul război mondial, din anii 1914—1918, cea mai mare producătoare de produse chimice și furnizoarea lor pe piața mondială a fost industria chimică germană (în special industria organică de sinteză). Creșterea vertiginoasă a potențialului industriei germane a devenit posibilă numai după unificarea statului german și victoria repurtată în războiul franco-german (din anii 1870—1871). Obținînd importante despăgubiri și cele mai bogate surse de materii prime (Alsacia și Lorena), Germania a mobilizat energic forțele ei tehnico-științifice și economice în lupta pentru cucerirea piețelor străine și a obținut, în această privință, succese remarcabile. Tendința spre organizarea monopolistă a economiei naționale, proprie imperialismului, ca ultimă etapă a capitalismului, s-a răsfrînt, în primul rînd, asupra dezvoltării industriei chimice germane, în care procesul de concentrare a capitalului s-a desfășurat în modul cel mai intens. Industria chimică germană a primit subsidii importante din partea statului, fapt care a înlesnit lupta ei pentru hegemonia economică pe piața mondială.

Dezvoltarea rapidă a metalurgiei, a construcției de mașini, a cocsificării cărbunilor, a sintezelor organice pe bază de produse obținute prin prelucrarea gudronului, și a unei serii de alte ramuri industriale, a permis Germaniei să cucerească aproape monopolul în domeniul fabricării materiilor colorante, a preparatelor farmaceutice și a altor preparate organice fine (sfîrșitul secolului al XIX-lea—începutul secolului al XX-lea). Ea și-a asigurat, de asemenea, monopolul în ce privește producția de săruri de potasiu. În ajunul primului război mondial, Germania producea circa 9/10 din producția mondială de materii colorante și exporta mii de alte produse organice și minerale, care reprezentau circa 1/3 din exportul mondial. În timpul primului război mondial, o mare parte a întreprinderilor chimice mari a fost reunită în două trusturi chimice puternice *).

Anglia și Franța, care la mijlocul secolului al XIX-lea ocupau locul de frunte în ceea ce privește fabricarea produselor chimice, au rămas, în preajma războiului din 1914—1918, cu mult în urmă față de Germania, în special în domeniul industriei organice de sinteză. În această perioadă, numai S.U.A. se apropia de Germania, în ceea ce privește cantitatea de produse chimice fabricate. Fiind în posesia unor capitaluri mari, a unor uriașe resurse energetice și de materii prime și posedînd o piață internă și externă mare, S.U.A. a construit, într-un interval de timp relativ scurt, mari întreprinderi metalurgice, uzine de acid sulfuric, de sodă, electrochimice, cocsochimice și din alte ramuri ale industriei.

*) În anul 1935, aceste două trusturi s-au unit într-unul singur „I. G." (Interessen Gemeinschaft für Farben Industrie) cu capital social de cîteva miliarde de mărci aur.

Toate celelalte țări, inclusiv Italia și Japonia, care și-au dezvoltat puternic industria lor chimică după primul război mondial, au rămas în urmă față de S.U.A. și Germania.

Pînă la primul război mondial, industria chimică rusă, cu toate că poseda resurse uriașe de materii prime, importa mari cantități de materie primă chimică și de produse finite, depinzînd astfel, în mare măsură, de țările apusene. Sulful, pirita, fosforitele, magnezitele și argilele refractare erau importate, deși aceste materii existau din abundență în țară. Se înțelege că se importau și mari cantități de produse chimice finite, în special produse organice. Construcția de mașini și aparate din Rusia țaristă se afla la un nivel scăzut.

În Rusia țaristă, consumul de produse chimice pe cap de locuitor și pe hectar de suprafață însămînțată (îngrășăminte, insecticide și fungicide) era mult mai mic decît în celelalte țări mari. Numărul de chimiști ruși cu pregătire superioară nu depășea cu mult cifra de 1 000.

Slăbiciunea industriei chimice ruse a ieșit la iveală la începutul primului război mondial. Unele ramuri ale acestei industrii s-au dovedit a fi încătușate de dependența semicolonială față de capitalul străin.

Primul război mondial, din 1914—1918, a determinat o dezvoltare bruscă a industriei chimice și a construcției de noi uzine într-un mare număr de țări.

Blocată și ruptă de majoritatea bazelor de materii prime, Germania a fost constrînsă să găsească surse proprii de materii prime, să fabrice diferiți înlocuitori și surogate. Mobilizarea oamenilor de știință și a inginerilor pentru soluționarea problemelor tehnice apărute, a permis Germaniei să reziste blocadei timp de doi ani. Au fost găsite procedee de utilizare a unor serii de deșeuri ale industriei și au fost elaborate noi procese tehnologice. Industria coloranților de anilină a fost adaptată repede la fabricarea de substanțe explozive și toxice. Dată fiind lipsa de zăcăminte de țiței în Germania, s-a trecut la utilizarea alcoolului metilic și a benzenului din gudronul din huilă drept carburanți pentru motoare. Au fost elaborate procedee de obținere a carburanților lichizi din cărbunii bruni. S-a trecut la înlocuirea bumbacului importat, pentru fabricarea țesăturilor, utilizînd fibre sintetice obținute din lemn, din paie și din alte materiale vegetale. A început să se dezvolte industria maselor plastice, utilizate la înlocuirea metalelor și a altor materiale deficitare. A fost conceput un procedeu de obținere, prin fermentare, a glicerinei necesare fabricării substanțelor explozive. Din lipsă de sulf nativ și de pirită, s-a trecut la fabricarea acidului sulfuric din ghips. A fost creată industria amoniacului sintetic.

Realizările tehnicii chimice au fost folosite de imperialismul german în scopuri agresive: în anul 1915, armată germană utilizează pentru prima dată substanțe chimice toxice.

Războiul a scos la iveală slăbiciunea industriei chimice din Anglia, din Franța și din Italia. Din acest motiv, anii de război au fost pentru aceste țări anii unei reconstrucții intense și a mobilizării industriale, anii organizării și ai construirii unor noi industrii chimice, cu fondurile statului. În Anglia, majoritatea uzinelor chimice, care produceau pentru scopuri militare, și a uzinelor chimice de bază, se concentrează formînd puternicul trust chimic „ICI“ (Imperial Chemical Industry). În Franța, concentrarea se realizează în jurul societății pe acțiuni „Kuhlman“, iar în Italia, în jurul trustului Montecatini. Aceste firme uriașe exercită o influență puternică asupra politicii țărilor lor. În aceste țări se dezvoltă puternic industria acidului sul-

furic, a azotului, a clorului şi cea cocsochimică, iar producţia de explozivi se măreşte de zeci de ori.

In cursul primului război mondial, Statele Unite au început să sufere de lipsa unui mare număr de produse chimice, de materii colorante, de produse farmaceutice etc., care, pînă la începutul războiului, se importau din Germania. Pe de altă parte, războiul şi blocada Germaniei a deschis pentru S.U.A. noi pieţe de desfacere, ceea ce a permis capitaliştilor americani să obţină profituri uriaşe *). In scurt timp au fost create uzine uriaşe şi complexe, printre care cunoscutul arsenal chimico-militar Edgewood. Au fost construite o serie de uzine de amoniac sintetic şi uzine pentru sinteze organice. Societatea Du Pont de Nemours devine trustul chimic de frunte al S.U.A., proprietarul real al industriei chimice militare a S.U.A. **).

In Rusia ţaristă, care, în mod deosebit, s-a dovedit a fi nepregătită pentru război, în anii 1914—1915 începe desfăşurarea rapidă a construcţiei de mine şi de uzine ***); s-a construit un mare număr de fabrici de acid sulfuric, cocsochimice, produse farmaceutice etc. In anul 1916, pentru prima dată fără ajutor din străinătate, a fost pus la punct procedeul de obţinere a acidului azotic prin oxidarea catalitică a amoniacului, cum şi o serie de sinteze organice fine. In acelaşi timp, s-a organizat producţia de clor lichid, de azotat de amoniu, bioxid de sulf lichid, clorură de sulfuril, clorură stanică, azotat de bariu, o serie de produse cocsochimice şi chimico-farmaceutice etc. N. D. Zelinski a soluţionat problema apărării chimice contra substanţelor otrăvitoare, cu ajutorul măştii de gaze. Pe baza lucrărilor sale, s-a dezvoltat fabricarea pe scară industrială a măştilor de gaze cu cărbune activ. Ulterior, cărbunele activ a început a fi folosit pe scară largă în tehnologia chimică, pentru adsorbţia diferitelor gaze şi a vaporilor.

Războiul a dus la desfiinţarea unei serii de ramuri „paşnice", însă foarte importante, ale industriei, de exemplu industria îngrăşămintelor, industria de prelucrare chimică a lemnului, industria de lacuri şi vopsele, de grăsimi etc. In perioada de după terminarea primului război mondial, datorită încetării comenzilor de război şi a haosului din economia ţărilor capitaliste, s-a produs o cotitură importantă în industria chimică. Noul avînt al industriei chimice a început în deceniul 1930—1940 cînd, în majoritatea ţărilor, în ciuda crizei economice continue, industria chimică s-a transformat dintr-o industrie secundară într-una din cele mai importante ramuri ale economiei ****). Acest lucru se datoreşte pregătirilor ţărilor capitaliste pentru un nou război. Realizările importante ale chimiei şi ale tehnologiei chimice au stat la baza creării de industrii noi, puternice, de importanţă strategică şi economică-militară. Datorită acestei „înviorări", societăţile capitaliste de industrii chimice au început să obţină din nou supraprofituri, ca şi în timp de război. Totodată, întreprinderile chimico-militare se adaptează la aşa-numita asimilare, adică

---

*) Venitul anual al trustului Du Pont, în cursul primului război mondial, a fost de circa 60 milioane de dolari sumă care este de 10 ori mai mare decît veniturile din anii antebelici.

**) In cursul celui de-al doilea război mondial, Societatea pe acţiuni „Du Pont" devine furnizorul principal de produse intermediare pentru fabricarea bombelor atomice.

***) In timpul primului război mondial s-au construit noi uzine chimice, în special în raionul Voljsk-Kamsk, în Ural şi în Ucraina.

****) Prezintă interes faptul că, în acelaşi timp, alte ramuri importante ale industriei, ca metalurgia, industria textilă, a combustibililor, a avut de înregistrat o stagnare îndelungată.

la utilizarea produselor lor pentru scopuri pașnice. O mare parte a producției de acizi sulfuric și azotic se utilizează la fabricarea de îngrășăminte; clorul, sulful și arsenul se întrebuințează la fabricarea insecticidelor, a fungicidelor și a altor produse; în locul fulmicotonului, pulberăriile încep să fabrice lacuri pe bază de nitro-celuloză, mase plastice etc. Noile uzine sînt concepute astfel, încît pot fi trecute repede la fabricarea unor produse necesare războiului. Capacitatea industriei de azot, de acid sulfuric etc., din țările capitaliste, a depășit cu mult, în acea perioadă, capacitatea lor de producție în condiții de pace.

Industria chimică a S.U.A. se dezvoltă deosebit de repede. În Anglia și în Franța ritmul de dezvoltare este mai lent; se dezvoltă, în special, acele ramuri ale industriei, care aduc capitaliștilor profituri deosebit de mari, sau care măresc puterea militară a acestor țări.

În perioada dintre cele două războaie mondiale, țările blocului fascist, Germania, Italia și Japonia, pregătindu-se pentru războaie de agresiune, au dezvoltat în ritm intens industria lor chimică. În Germania, datorită dificultăților care le-ar fi putut produce lipsa unor serii importante de materii prime (lipsa de țiței, de unele minereuri și de produse vegetale), au fost elaborate noi metode de obținere a produselor chimice din materii prime existente în țară (de exemplu din cărbune în loc din țiței, din ghips în loc din pirită etc.) și au fost create din timp rezerve de materii prime deficitare.

Cu toată capacitatea și nivelul tehnic înalt al industriei chimice americane, multe ramuri ale acestei industrii nu erau suficient de bine dezvoltate. La începutul celui de-al doilea război mondial, S.U.A. a început să construiască febril un mare număr de noi uzine, pentru a aproviziona armata proprie și armata aliaților săi din Europa. Astfel, în cursul primilor doi ani de război, S.U.A. au fost obligate să construiască o serie de uzine de cauciuc sintetic, de amoniac sintetic, acid azotic, toluen sintetic, explozivi, carburanți cu cifră octanică mare, pentru motoare, și de diferite produse organice de sinteză.

Cu toate că poseda colonii bogate, care îi furnizau numeroase feluri de materii prime (cauciuc, bumbac, diferite minereuri etc.), la începutul celui de-al doilea război mondial Anglia s-a dovedit a fi rămas în urma Statelor Unite și a Germaniei în ceea ce privește capacitatea industriei chimice, fiind nevoită să se aprovizioneze cu o serie de produse chimice din S.U.A. și din Canada.

În epoca imperialismului, în țările capitaliste, obiectul cercetărilor științifice este determinat de politica lor, care duce la dezlănțuirea unor noi războaie și slujește interesele monopolurilor. Numeroase ramuri ale industriei degenerează. Realizările științifice sînt îndreptate spre fabricarea armelor de distrugere în masă a omenirii. Astfel, procesele tehnologice bazate pe principii noi ale fizicii nucleare și ale chimiei, elaborate în ultimele decenii, a căror utilizare în scopuri pașnice ar putea produce o cotitură radicală în tehnică, sînt folosite de imperialiști pentru fabricarea armei atomice. În anul 1945, Statele Unite au utilizat bombe atomice pentru a distruge populația orașelor japoneze Hiroșima și Nagasachi într-un moment cînd rezultatul războiului cu Japonia devenise evident.

Țările imperialiste (în primul rînd S.U.A.) caută prin toate mijloacele să țină în secret amănuntele fabricării bombei atomice, pentru a utiliza cu un efect maxim în scopuri agresive această armă. Dezvoltînd cercetările științifice și construcția de uzine pentru fabricarea bombelor atomice și împiedi-

cind prin toate mijloacele străduința oamenilor simpli din lumea intreagă de a obține interzicerea armei atomice, guvernele acestor țări provoacă cursa înarmărilor și intețesc focul unui nou război.

4. INDUSTRIA CHIMICĂ ÎN U.R.S.S.

Marea Revoluție Socialistă din Octombrie a deschis largi posibilități pentru dezvoltarea noii industrii chimice sovietice, atît în ceea ce privește instalațiile, cît și în ceea ce privește procedeele de soluționare a problemelor tehnice și formele de organizare industrială.

Spre deosebire de industria chimică a țărilor capitaliste, în special a țărilor imperialiste, în care stimulentul dezvoltării acestei industrii este pregătirea de noi războaie și obținerea de profituri nelimitate, industria chimică sovietică s-a dezvoltat pe calea socialistă, în interesele ridicării întregii economii și a culturii naționale a Uniunii Sovietice, în interesul creșterii bunei stări a oamenilor muncii.

Chiar în primele zile după Revoluția Socialistă din Octombrie, Partidul și guvernul sovietic au acordat o atenție uriașă dezvoltării științei și tehnicii economice, ca și construcției unei industrii chimice.

Sistemul socialist planic al economiei naționale, cu ajutorul resurselor uriașe de materii prime și al consumului uriaș de produse chimice al țării, a asigurat un ritm nemaiintîlnit de dezvoltare a industriei chimice sovietice și de creștere a productivității muncii.

Guvernul Sovietic a legiferat o serie de măsuri în domeniul igienei profesionale și al tehnicii securității, pentru a modifica în mod radical condițiile de muncă din industria chimică, unde, în multe ramuri, se folosesc diferite substanțe toxice, explozive, sau alte produse dăunătoare sănătății. Pentru unele ramuri ale chimiei s-a redus ziua de muncă, s-au acordat alimentație profilactică și curativă, concedii suplimentare, echipament special de protecție etc.

Moștenirea preluată de economia sovietică de la industria chimică rusă dinainte de revoluție a fost foarte modestă. În anul 1913, în Rusia existau circa 70 de întreprinderi industriale chimice, care se aflau la un nivel tehnic relativ scăzut. În plus, în cursul anilor războiului imperialist și civil au fost scoase din funcțiune peste 30% din numărul total de întreprinderi chimice.

După terminarea războiului civil, a început o perioadă de refacere rapidă a industriei chimice, care s-a terminat aproximativ în anii 1924—1925. A urmat perioada de reconstrucție și de noi construcții, care s-a desfășurat într-un ritm vertiginos în anii planurilor cincinale staliniste.

În cursul acestor planuri cincinale s-a făcut un salt uriaș de la întreprinderile chimice semimeșteșugărești, vechi, din Rusia țaristă, la noua industrie chimică, puternică, înzestrată cu o tehnică avansată și cu un asortiment de mii de produse diferite.

În anii planurilor cincinale staliniste a fost creată o puternică bază de materii prime a industriei chimice, care a dispensat țara de import și a asigurat industriilor chimice aproape toate materiile prime necesare. Au fost construite uzine utilate cu instalații complicate, pentru combinarea azotului atmosferic, pentru obținerea pe cale electrochimică a aluminiului, a magneziului și a altor elemente, uzine pentru obținerea electrotermică a fosforului, a carburii și a cianamidei de calciu, a sărurilor de potasiu, de arsen, bor,

fluor etc. A fost creată industria cauciucului sintetic, industria maselor plastice, a fibrelor artificiale și a unei serii de noi produse organice de sinteză, de bază, cum și o industrie de produse farmaceutice complexe și de reactivi chimic puri. A fost reutilată și dezvoltată industria petrolieră, industria de prelucrare chimică a lemnului, de hidroliză etc. S-a construit o puternică industrie a acidului sulfuric și a îngrășămintelor minerale.

Succesele obținute în industria chimică, chiar în cursul primului plan cincinal, au făcut ca tovarășul Stalin să spună în anul 1933: „N-aveam o industrie chimică serioasă și modernă. Acum o avem" *).

Dezvoltarea chimiei în cursul primelor două cincinale staliniste a jucat un rol important în industrializarea Uniunii Sovietice, avînd ca prim obiectiv dezvoltarea rapidă a ramurilor de bază, dezvoltarea așa-numitei industrii grele: energetica, metalurgia, construcția de mașini, industria chimică de bază, cocsochimia și chimia țițeiului, dezvoltarea celor mai importante instrumente și mijloace de producție și întărirea capacității de apărare a Uniunii Sovietice.

Tovarășul Stalin a arătat că drumul capitalist de industrializare este un proces „îndelungat, care necesită un răstimp de cîteva decenii, în cursul cărora trebuie să aștepți dezvoltarea industriei ușoare și să vegetezi fără industria grea" **). Firește, Uniunea Sovietică nu a pornit pe această cale. Din această cauză, în industria chimică s-a acordat cea mai mare atenție dezvoltării producției de acizi minerali, de amoniac sintetic, cauciuc sintetic, clor, alcalii, îngrășăminte minerale și a unei serii de săruri, cum și dezvoltării industriei cocsochimice și a industriei petroliere. S-a acordat o atenție specială dezvoltării producției de mase plastice cum și fabricării de fero-aliaje speciale, de metale neferoase și ușoare și dezvoltării construcției de aparatură chimică.

Datorită timpului record de dezvoltare și îndeplinirii cu succes a primelor două planuri cincinale staliniste, industria sovietică a întrecut, în ce privește tehnica producției, țările capitaliste de frunte. In al treilea plan cincinal, adoptat de cel de al XVIII-lea Congres al P.C. (b) al U.R.S.S., a fost formulată sarcina economică de bază a Uniunii Sovietice: „de a ajunge și a depăși din punct de vedere economic țările capitaliste cele mai dezvoltate ale Europei și Statele Unite ale Americii".

In ce privește industria chimică, cel de-al XVIII-lea Congres al P.C. (b) al U.R.S.S., a hotărît: „Să se transforme *industria chimică* într-una din ramurile de frunte ale industriei, care să satisfacă în întregime necesitățile economiei naționale și ale apărării țării. Al treilea plan cincinal este cincinalul chimiei. Congresul hotărăște să se mărească producția industriei chimice de 2,4 ori, adică mult mai mult decît nivelul de creștere a industriei în general".

In cursul celui de-al treilea plan cincinal s-a acordat o atenție deosebită dezvoltării tehnicii noi și a noilor sectoare, cum și intensificării producției în uzinele existente.

Marele Război pentru Apărarea Patriei, care s-a declanșat în iunie 1941, a întrerupt îndeplinirea celui de-al treilea plan cincinal. In cursul războiului, toate sectoarele din industria chimică au lucrat pentru apărarea Patriei.

*) *I. V. Stalin*, Opere, Vol. XIII, 1952, pag. 189, Ed. P.M.R.

**) *I. V. Stalin*, Cuvîntări rostite la adunările electorale ale alegătorilor din circumscripția electorală „Stalin" din orașul Moscova, 11 decembrie 1947 și 9 februarie 1946; Ed. P.M.R., 1952, pag. 22.

După război, odată cu refacerea rapidă a uzinelor distruse, s-a trecut la construirea unor noi întreprinderi mari în industria chimică.

În cursul celui de-al patrulea plan cincinal, investițiile de capital în industria chimică reprezentau o sumă aproximativ egală cu investițiile în cele trei cincinale antebelice. Planul postbelic de refacere și de dezvoltare a economiei naționale a U.R.S.S. (anii 1946—1950) a trasat sarcina ca în anul 1950 să se depășească de 1,5 ori nivelul antebelic de producție din industria chimică. În realitate, producția industriei chimice a depășit nivelul antebelic de 1,8 ori *). În anul 1950, nivelul antebelic al producției de îngrășăminte cu azot a fost depășit de 2,2 ori, al producției de îngrășăminte cu fosfor — de 1,9 ori, iar a celei de îngrășăminte cu potasiu — de 1,4 ori. În comparație cu nivelul antebelic, producția de cauciuc sintetic a fost mult mărită. Numărul de materii colorante fabricate a crescut la 320 în anul 1950, față de 186 în anul 1940. A fost pusă la punct fabricarea filmelor de cinematograf în culori. S-au organizat noi și numeroase sectoare chimice. Au fost îndeplinite și depășite planurile privind producția de fontă și de oțel, producția de ciment și producția unui mare număr de alte ramuri ale industriei, care se bazează pe procese chimice de fabricație.

În cursul anilor care s-au scurs de la Marea Revoluție Socialistă din Octombrie, știința chimică sovietică și tehnica chimică au făcut un salt uriaș înainte. Au fost executate cercetări teoretice excepționale, s-au făcut mari descoperiri și invenții, a crescut de zeci de ori numărul de chimiști și s-a ridicat calificarea lor. A fost creată o bază puternică de materii prime și de energetică, a fost construită o uriașă industrie chimică, ce funcționează pe baza ultimelor descoperiri ale științei și care este utilată cu instalațiile cele mai moderne. Au fost create sute de institute de cercetări științifice și de laboratoare. Acest lucru asigură posibilitatea de a păși mai repede înainte, permite să fie soluționată orice problemă în domeniul chimiei, pusă de către economia națională sovietică.

După cel de-al doilea război mondial, în urma pășirii pe calea construirii socialismului, se dezvoltă, de asemenea rapid, industria chimică în Cehoslovacia, Ungaria, Polonia, Bulgaria și în celelalte țări de democrație populară.

Caracteristica tehnologiei chimice sovietice este tendința de a ușura, de a îmbunătăți, prin toate mijloacele, munca omului și de a mări productivitatea ei. Astfel se explică creșterea pronunțată a rolului mecanicii și al electrotehnicii în industria chimică.

Modificările calitative profunde aduse procedeelor tehnologiei chimice în U.R.S.S. s-au bazat pe introducerea pe scară largă a ultimelor realizări ale științei și tehnicii: cataliza, reacțiile în fază gazoasă, presiuni înalte, vid înaintat, temperaturi înalte, răcire avansată (pînă aproape de zero absolut), procese electrochimice, inclusiv electrosinteza, depunerea electrostatică a pulberilor și a ceților, procese bazate pe legile chimiei coloide și ale fenomenelor superficiale, procese fotochimice și alte procese noi.

Numeroase noi procese tehnologice au putut fi realizate pe scară industrială mulțumită, în mare măsură, succeselor construcției de mașini și de aparate pentru industria chimică și realizărilor în domeniul fabricării de

*) După comunicatul Comitetului de stat al planificării al U.R.S.S. și al Direcției centrale de statistică a U.R.S.S. „Despre rezultatele îndeplinirii celui de-al patrulea plan cincinal (primul plan postbelic) al U.R.S.S., pe anii 1946—1950".

materiale de construcție pentru aparatură, rezistente la agenții chimici, mecanici și termici ca: metale și aliaje speciale, vulcanizate, mase plastice, materiale ceramice, cleiuri și chituri rezistente și stabile la acțiunea agenților chimici etc. În U.R.S.S. a fost organizată fabricarea în serie de compresoare puternice, de pompe de vid și de autoclave din oțeluri de calitate superioară, de filtre cu funcționare continuă, cu vid, de centrifuge cum și de cuptoare electrice, băi electrolitice și de numeroase alte tipuri de aparatură chimică și de diferite aparate de măsură și de control.

Asortimentul de materii prime a crescut în mare măsură; se utilizează pe scară industrială gazele naturale și industriale, apa, soluțiile marine, apele de foraj, minereurile de pămînturi rare, cum și rocile cele mai ieftine și cele mai răspîndite ca: argila, nisipul, piatra de var, ghipsul, diferitele deșeuri agricole și industriale.

Se introduc pe scară largă noi metode de cercetare a materiilor prime și a produselor finite, și de control al fabricației, reglarea automată a proceselor, aparate cu funcționare continuă și automată care se bazează pe principii termice, electrice, optice și pe alte principii fizice de funcționare.

Laboratoarele de uzină devin din ce în ce mai mult creerul întreprinderilor industriale; acestea nu numai că verifică și dirijează producția, dar ele însăși manifestă o inițiativă creatoare, elaborează noi procese tehnologice, se ocupă de raționalizarea proceselor tehnologice existente, de îmbunătățirea calității producției, de reducerea prețului de cost, de utilizarea unor sorturi de materii prime noi și locale. Numeroase laboratoare de uzină efectuează și cercetări teoretice.

Examinînd starea industriei chimice moderne în U.R.S.S., trebuie menționată, în mod special, crearea unei rețele puternice de institute de cercetări științifice și de școli superioare de chimie *), care sînt în măsură să soluționeze cele mai complicate probleme tehnico-științifice.

Caracteristicile dezvoltării tehnologiei chimice sovietice sînt: legătura intimă dintre teorie și practică, tendința spre ridicarea forțelor de producție, caracterul sistematic al activității, susținerea largă din partea Statului a inițiativei creatoare a fruntașilor și a inovatorilor în producție, a inginerilor, tehnicienilor și a colaboratorilor științifici.

Savanții sovietici au soluționat un mare număr de importante probleme tehnico-științifice. Lucrările academicianului S. V. Lebedev și ale colaboratorilor lui au oferit posibilitatea creării în U.R.S.S. (în anii 1932—1933) a industriei de cauciuc sintetic, pe baza prelucrării alcoolului etilic. Uzinele sovietice de cauciuc sintetic au fost pionerii acestei ramuri în industria mondială. Lucrările academicianului A. E. Favorski și a școlii sale au permis să se pună la punct fabricarea unor produse noi, bazate pe prelucrarea acetilenei (esteri și eteri vinilici, cauciuc sintetic etc.). Academicianul N. D. Zelinski și școala lui au adus o contribuție importantă în tehnologia chimică a țițeiului și la dezvoltarea catalizei organice industriale. Este cazul să amintim că, în materie de cataliză, știința sovietică ocupă unul din locurile de frunte în știința mondială.

Pe baza analizei fizico-chimice, academicianul N. S. Kurnakov a dez-

*) În cursul anilor de existență a puterii sovietice, numărul de școli superioare, în care se pregătesc chimiștii de diferite specialități, a crescut cu mai mult de 10 ori; în momentul de față în U.R.S.S. există peste 50 de institute și facultăți de chimie și de tehnologie chimică.

voltat în mod creator chimia și tehnologia sărurilor naturale și a aliajelor metalice. Lucrările lui N. S. Kurnakov și ale școlii sale au fost folosite la crearea industriei sovietice de săruri de potasiu, de magneziu, a sulfaților, cum și a unui mare număr de alte săruri, cît și la fabricarea unei serii de aliaje metalice. Profesorul L. A. Ciugaev și școala sa au adus o contribuție imensă în tehnologia metalelor din grupa platinei, prin cercetările lor asupra combinațiilor complexe.

O contribuție excepțională la dezvoltarea tehnologiei sovietice a substanțelor minerale a fost adusă, de asemenea, de profesorul P. P. Fedoțev, în domeniul sodei, al acidului sulfuric și al electrometalurgiei; de academicianul A. A. Baikov, în domeniul teoriei proceselor metalurgice și al fabricării cimenturilor; de academicienii M. A. Pavlov și I. P. Bardin, și mulți alții, în dezvoltarea metalurgiei sovietice. Academicianul E. V. Brițke a condus numeroase cercetări privitoare la prelucrarea complexă a materiei prime minerale și s-a ocupat cu elaborarea de noi procese tehnologice de obținere a fosforului și a îngrășămintelor concentrate și complexe. Academicianul I. V. Grebenșcikov, membru activ al Academiei de Științe a R.S.S.U., P. P. Budnikov și alții, au făcut numeroase descoperiri în domeniul tehnologiei silicaților și au elaborat procedee de fabricare pentru o serie de materiale de construcție și de produse refractare noi.

Lucrările academicianului P. P. Șorighin și ale școlii sale au exercitat o influență hotărîtoare asupra dezvoltării producției de fibre artificiale, cum și asupra prelucrării chimice a celulozei. Cîteva institute sovietice se ocupă cu tehnologia maselor plastice. Succese remarcabile au fost obținute în ultimii ani în domeniul sintezei de combinații silicoorganice, combinații care posedă o serie de proprietăți excepționale. Lucrările academicienilor M. A. Ilinski, A. E. Porai-Koșiț, profesorului N. N. Vorojțov și alții, au contribuit mult la dezvoltarea producției de produse intermediare organice, de materii colorante și de alte produse organice fine. Lucrările academicienilor A. P. Orehov, V. M. Rodionov și alții, au adus o contribuție importantă la dezvoltarea industriei chimico-farmaceutice.

Savanții sovietici au adus o contribuție importantă la teoria unei serii de procese tehnologice, în special în domeniul cineticii chimice, al chimiei combinațiilor complexe și al metalelor nobile, al cristalochimiei, al chimiei coloide, al electrochimiei, în noul domeniu al mecanicii fizico-chimice a corpurilor solide, a proceselor de adsorbție și absorbție, a fotochimiei și a tehnologiei materialelor fotosensibile. De mare importanță pentru dezvoltarea tehnologiei sînt lucrările științifice în domeniul rezistenței chimice a materialelor și în domeniul materialelor noi, mai rezistente, necesare construcției aparaturii chimice. În această direcție, se efectuează, de asemenea, vaste lucrări practice și teoretice.

Industria chimică sovietică produce mii de produse chimice, al căror număr crește continuu. Alături de industria chimică de bază, care produce cantități imense de acizi, de baze, de săruri și de îngrășăminte, în U.R.S.S. s-a dezvoltat o puternică industrie organică de sinteză, „grea" sau de bază, care produce alcool, acizi organici, esteri, carburanți și numeroase alte produse organice, pornind de la cărbune, țiței, gaze naturale și industriale.

Industria produșilor macromoleculari furnizează un asortiment variat de produse, de exemplu cauciucuri sintetice pentru anvelope, de calitate superioară, și diferite articole din cauciuc, mase plastice care se utilizează pe scară largă la confecționarea unui număr mare de piese și produse, cum și

ca înlocuitori de metale neferoase, de fibre sintetice și artificiale etc. Industria organică de sinteze fine, afară de materii colorante și medicamente, produce insecticide, fungicide, reactivi organici, materiale fotochimice etc.

Realizările chimiei se aplică nu numai în industria chimică, ci și în numeroase alte ramuri ale economiei naționale, de exemplu în metalurgie, în energetică, în industria materialelor de construcție; ele permit să se utilizeze mai complet și multilateral combustibilii minerali; stimulează progresul tehnic în industria alimentară, în industria textilă și în alte ramuri ale industriei și oferă agriculturii mijloace pentru a mări recolta și de a combate dăunătorii și bolile plantelor. Pătrunderea adîncă a chimiei în toate ramurile economiei naționale (chimizarea economiei naționale) oferă posibilitatea de a valorifica mai bine bogățiile naturale ale țării.

Prin nivelul înalt al tehnicii, prin eficacitatea economică și prin condițiile de igienă, industria chimică sovietică demonstrează limpede superioritatea tehnicii socialiste față de cea capitalistă.

O mare realizare a științei sovietice sînt lucrările încununate de succes în domeniul energiei atomice. Mulțumită activității creatoare a savanților și a inginerilor sovietici, utilizarea energiei dezagregării atomice a încetat de a mai fi un monopol al imperialiștilor americani, care au încercat să transforme posedarea temporară a secretului bombei atomice într-un mijloc de șantaj și de intimidare a altor țări. Uniunea Sovietică, în tendința de a menține pacea, duce o luptă consecventă pentru interzicerea armei atomice și pentru folosirea energiei atomice în scopuri pașnice și constructive.

In raportul prezentat la cel de-al XIX-lea Congres al Partidului Comunist al Uniunii Sovietice, tovarășul Malenkov a spus: „Dispunînd de posibilități reale pentru producerea energiei atomice, Statul Sovietic este profund interesat ca acest nou gen de energie să fie folosit în țeluri pașnice pentru binele poporului, căci o astfel de folosire a energiei atomice extinde nelimitat puterea omului asupra forțelor elementare ale naturii, deschide în fața omenirii posibilități uriașe pentru creșterea forțelor de producție, pentru progresul tehnic și cultural, pentru sporirea avuției sociale“ *).

Primii pași în direcția aplicării în practică a proceselor transformărilor nucleare în scopuri pașnice sînt: utilizarea căldurii care se degajă în cursul reacțiilor nucleare, obținerea de diferiți izotopi, descompunerea și sinteza elementelor etc. Conducerea reacțiilor nucleare a devenit posibilă în urma studierii și însușirii unor noi feluri de materii prime (elemente radioactive și rare) și de izotopi, a obținerii unei serii de produse chimice de puritate deosebită, a elaborării de noi metode de analiză chimică ultraprecisă, a reglării automate și a controlului proceselor tehnologice, a organizării unor noi industrii chimice și a aplicării unor noi tipuri de aparatură, confecționate din materiale deosebit de rezistente la temperaturi înalte și la medii agresive din punct de vedere chimic. Utilizarea energiei atomice reprezintă un salt calitativ în tehnica modernă și deschide o nouă eră în dezvoltarea tehnologiei chimice. Îndeplinirea cu succes a celui de-al patrulea plan cincinal (primul plan cincinal postbelic) a creat posibilitatea de a se elabora noul plan cincinal de dezvoltare continuă a economiei naționale a Uniunii Sovietice.

---

*) *G. M. Malenkov*, Raportul de activitate al Comitetului Central al P. C. (b) al U.R.S.S. la Congresul al XIX-lea al Partidului, Editura pentru literatură politică, 1952, pag. 45.

În scopul dezvoltării sarcinilor trasate de I. V. Stalin ca „să se organizeze un nou și puternic avînt al economiei naționale, care să ne dea posibilitatea să ridicăm nivelul industriei noastre, aproximativ de trei ori față de nivelul dinainte de război" *), directivele celui de-al XIX-lea Congres al Partidului Comunist al Uniunii Sovietice cu privire la cel de-al cincilea plan cincinal de dezvoltare a U.R.S.S. pe anii 1951—1955 prevăd următorii indici concreți de creștere a diferitelor ramuri ale industriei.

Să se asigure un ritm cît mai accelerat de creștere a producției de îngrășăminte chimice: în anul 1955 producția lor va crește cu 88% în comparație cu 1950. Producția de sodă calcinată va crește cu 84%, iar producția de sodă caustică va crește cu 79%. Vor crește capacitățile de producție pentru amoniac și acid sulfuric. Va fi dezvoltată producția de îngrășăminte chimice sub formă de granule. Pentru îngrășarea ogoarelor se vor folosi integral zgurile cu fosfor. Vor crește capacitățile de producție la fabricarea substanțelor chimice de combatere a dăunătorilor culturilor agricole.

Producția de cauciuc sintetic trebuie mărită în anul 1955 cu 82% în comparație cu anul 1950, în special pe baza folosirii gazelor petroliere. De asemenea, este prevăzută creșterea capacităților de producție a alcoolului sintetic, a maselor plastice, a fibrelor artificiale (de 4,7 ori în comparație cu 1950). De asemenea, trebuie să sporească capacitățile de producție a materiei prime pentru mătasea artificială, a materialelor sintetice ca înlocuitori ai metalelor neferoase, a materiilor colorante etc.

Directivele celui de-al XIX-lea Congres al Partidului prevăd dezvoltarea producției de combustibil lichid sintetic, pe baza prelucrării chimice a șisturilor bituminoase. În decursul celui de-al cincilea plan cincinal va fi mărită de circa două ori capacitatea instalațiilor de distilare primară a țițeiului și de 2,7 ori a instalațiilor de cracare a materiei prime. Totodată, se va perfecționa prelucrarea țițeiului și se vor spori randamentele de produse petroliere albe. Se va asigura dezvoltarea continuă a industriei de gaze. În cursul cincinalului se va mări cu circa 80% extracția de gaze naturale și de gaze de sondă, cum și producția de gaze din cărbune și din șisturi bituminoase.

Vor fi dezvoltate prin toate mijloacele industria de prelucrare chimică a lemnului, industria celulozei și industria de hidroliză. Este prevăzută o mărire de minimum 70% a producției în industriile ușoară și alimentară, cum și construirea unui mare număr de noi întreprinderi. Producția de medicamente trebuie mărită de minimum 2,5 ori, în comparație cu cea din 1950, dîndu-se o atenție deosebită fabricării de noi preparate medicamentoase.

În domeniul industriei metalurgice este prevăzută o mărire a producției în anul 1955 (în comparație cu anul 1950) de 76% la fontă și de 62% la oțel. Producția de aluminiu va fi mărită de minimum 2,6 ori, cea de cupru rafinat cu circa 90%, producția de plumb de 2,7 ori, cea de zinc de 2,5 ori, cea de nichel cu 53% iar cea de staniu cu 80%.

Construcția de noi hidrocentrale puternice va permite să se obțină energie ieftină, în vederea dezvoltării producției de aluminiu și a industriei chimice.

Pentru intensificarea proceselor tehnologice și pentru a utiliza mai bine calitățile inferioare de combustibili și de materii prime, Directivele celui

*) *I. V. Stalin,* Cuvîntări rostite la adunările electorale ale alegătorilor din circumscripția electorală „Stalin" din orașul Moscova, 11 decembrie 1947 și 9 februarie 1946; Ed. P.M.R., 1952, pag. 26.

de-al XIX-lea Congres al Partidului prevăd introducerea pe scară largă a oxigenului în procesele tehnologice din diferite ramuri ale industriei și, în primul rînd, în siderurgie și în metalurgia neferoasă, la gazeificarea cărbunilor, în industria celulozei și a cimentului.

Directivele celui de-al XIX-lea Congres al Partidului prevăd îmbunătățirea amplasării din punct de vedere geografic a noilor întreprinderi industriale, ținîndu-se seamă de apropierea lor de sursele de materii prime și de combustibil, în scopul lichidării unor transporturi neraționale și la distanțe prea mari.

Pentru a asigura principalelor ramuri ale industriei cadre calificate, numărul de specialiști care vor absolvi școlile superioare în specialitățile acestor ramuri ale industriei va fi mărit în anul 1955 de circa două ori, în comparație cu anul 1950. In aceeași măsură se va lărgi pregătirea cadrelor științifice, prin aspirantură.

Directivele celui de-al XIX-lea Congres al Partidului acordă o atenție deosebită continuei dezvoltări a științei și tehnicii: „Să se îmbunătățească activitatea institutelor de cercetări științifice și activitatea științifică a școlilor superioare, să se folosească mai complet forțele științifice pentru rezolvarea problemelor deosebit de importante ale dezvoltării economiei naționale, pentru generalizarea experienței înaintate, asigurîndu-se o largă aplicare practică a descoperirilor științifice. Oamenii de știință să fie sprijiniți prin toate mijloacele în elaborarea problemelor teoretice în toate domeniile științei și să se întărească legătura dintre știință și producție“ *).

BIBLIOGRAFIE

1. *P. M. Lukianov*, Istoria meșteșugurilor chimice și a industriei chimice a Rusiei, redactată de S. I. Volfkovici, Ed. Acad. de Științe a U.R.S.S., Vol. I, 1948; Vol. II, 1949; Vol. III, 1951.

2. *B. N. Menșutkin*, Principalele etape în dezvoltarea chimiei în cursul ultimilor 150 ani, Ed. Acad. de Științe a U.R.S.S., 1934.

3. *A. E. Arbuzov*, Scurtă privire asupra dezvoltării chimiei organice în Rusia, Ed. Acad. de Științe a U.R.S.S., 1948.

4. *A. F. Kapustinski*, Note asupra istoriei chimiei anorganice și fizice în Rusia, Ed. Acad. de Științe a U.R.S.S., 1949.

5. *N. A. Figurovski*, Chimia în vechea Rusie, Articol publicat în culegerea „Problemele istoriei științei ruse“, Ed. Acad. de Științe a U.R.S.S., 1949.

6. Chimia sovietică în cursul ultimilor 25 ani, culegere de articole, Ed. Acad. de Științe a U.R.S.S., 1944.

7. Industria chimică sovietică în cursul ultimilor 30 ani, HIM Prom. nr. 11 (1947).

8. *G. Fester*, Istoria tehnologiei chimice; traducerea rusă redactată de M. A. Bloh. Cuvînt introductiv de A. Luțki, Ed. tehnico-științifică de stat din Ucraina, 1938.

9. *S. I. Volfkovici*, Chimia și industrializarea socialistă a Uniunii Sovietice. Lucrările institutului de istorie a științelor naturii, Vol. IV, 1951.

10. *N. A. Figurovski*, Sarcinile istoriografilor sovietici în domeniul chimiei, în lupta contra ploconirii față de știința apuseană. Lucrările Institutului de istorie a științelor naturii, Vol. III, Ed. Acad. de Științe a U.R.S.S., 1949.

11. Oamenii științei ruse, Gostehizdat, 1948 (M. V. Lomonosov, D. I. Mendeleev, A. M. Butlerov, *N. N. Zinin* etc.).

*) Directivele Congresului al XIX-lea al Partidului cu privire la cel de-al cincilea plan cincinal de dezvoltare a U.R.S.S. pe anii 1951—1955, Ed. P.M.R., pag. 40—41.

CAPITOLUL III

APLICAREA LEGILOR FIZICO-CHIMICE ÎN CHIMIA TEHNOLOGICĂ

Chimia tehnologică se bazează pe legi chimice, fizice și fizico-chimice. Utilizînd aceste legi, se pot efectua diferite calcule ale proceselor tehnologice. Ecuațiile reacțiilor chimice se utilizează în tehnologie în special la calcule stoechiometrice și termochimice. Aceste ecuații exprimă, însă, în mare parte, numai starea inițială și starea finală a sistemului și sînt, în plus, într-o oarecare măsură, formale, deoarece ele se bazează pe premiza că procesul decurge pînă la sfîrșit și nu este complicat de procese secundare, lucru observat relativ rar, în practică. Indicațiile corespunzătoare, corecțiile și completările sînt date de termodinamică, știință care arată în ce sens poate decurge un proces în condiții fizico-chimice date, care va fi efectul lui energetic și ce grad de transformare va fi atins, deci care va fi starea finală a sistemului. O importanță tot atît de mare are cinetica reacțiilor, care, alături de alte date fizico-chimice, permite să se determine, în multe cazuri, efectul procesului tehnologic în timp și să se determine căile necesare pentru accelerarea procesului, adică pentru mărirea intensității lui.

1. DESPRE ECHILIBRUL CHIMIC ÎN PROCESELE TEHNOLOGICE

Pentru determinarea randamentului probabil al produsului rezultat prin reacție, în afară de ecuațiile stoechiometrice sînt foarte importante legile echilibrului chimic, deoarece marea majoritate a proceselor tehnologice decurge după reacții reversibile.

Dintre condițiile care influențează starea de echilibru, cea mai mare importanță practică au *variațiile concentrației, ale temperaturii și ale presiunii.*

În sistemul care reacționează, sensul variațiilor ce pot fi influențate de condițiile enumerate este determinat, în forma lui generală, de principiul lui Le Chatelier.

Acest principiu constituie una din legile cele mai generale ale fizicii și chimiei.

Conform principiului lui Le Chatelier, *într-un sistem fizico-chimic, scos din starea de echilibru, au loc variații care tind să reducă acțiunile care scot sistemul din echilibru.*

Din acest principiu reiese că echilibrul unei reacții care are loc cu degajare de căldură se deplasează, prin încălzirea reactanților, în sensul reacției inverse, care are loc cu absorbție de căldură. Dacă reacția directă decurge cu mărirea volumului, la ridicarea presiunii echilibrul se va deplasa în sensul reacției inverse, care decurge cu micșorare de volum. În practică, nu sînt rare cazurile cînd o reacție de echilibru, care, în ceea ce privește randa-

mentul, este favorizată de scăderea temperaturii și de ridicarea presiunii, este condusă la o temperatură relativ înaltă și la presiune normală, din cauza dificultăților tehnice, cum și pentru accelerarea procesului. Un exemplu pentru acest caz este redat la expunerea proceselor de oxidare a bioxidului de sulf în trioxid (v. cap. XIII); un alt exemplu este sinteza amoniacului (v. cap. XI).

Legea fundamentală care permite să se calculeze randamentele unui produs în cazul reacției de echilibru este legea acțiunii maselor.

Pentru stabilirea condițiilor de echilibru ale reacțiilor omogene este necesar să fie cunoscute constantele de echilibru și concentrațiile inițiale ale reactanților.

Dacă reacția are loc într-un sistem eterogen, care constă din substanțe gazoase și solide (sau lichide), echilibrul este determinat, în mod practic, numai de concentrația gazelor.

Legea acțiunii maselor și ecuația izotermei reacției se utilizează pe larg în tehnologie, pentru determinarea randamentelor produselor rezultate prin proces, pentru a stabili în ce sens și pînă la ce limită va decurge reacția, în cazul unei compoziții cantitative date amestecului de reacție inițial etc. Importanța cinetică a acestei legi pentru procesele tehnologice este arătat mai jos (v., de exemplu, cap. XI, XII, XIII și altele).

Deoarece legea acțiunii maselor (și ecuația izotermei) se deduc, de obicei, pe baza ecuației Mendeleev-Clapeyron ($PV = RT$), ea este justă, strict vorbind, numai pentru gazele ideale și pentru soluțiile infinit diluate, iar în mod practic, pentru gazele rarefiate și soluțiile diluate. În cazul gazelor reale (comprimate), în expresia pentru constantele de echilibru, în locul presiunilor parțiale trebuie să se introducă valorile volatilității substanțelor care reacționează, iar în cazul soluțiilor concentrate, concentrațiile trebuie înlocuite cu activitățile.

Variația constantelor de echilibru ale reacției în funcție de temperatură se determină, de obicei, cu ecuațiile izocorei și izobarei lui van't Hoff. Aceste ecuații și concluziile care reies din ele permit să se determine efectele termice ale reacției și temperaturile necesare pentru realizarea reacțiilor.

La examinarea echilibrelor eterogene se folosește legea fazelor, care exprimă numărul de grade de libertate prin numărul de componenți și numărul de faze. Cum se știe, numărul de grade de libertate (varianta sistemului) se determină prin numărul de variabile independente, număr care se poate modifica arbitrar, între anumite limite, fără a modifica numărul și felul fazelor sistemului. Din această cauză, determinarea gradelor de libertate și stabilirea sensului lor fizic (adică stabilirea condițiilor fizico-chimice care pot fi folosite pentru variația stării sistemului de echilibru) sînt foarte importante la conducerea procesului tehnologic.

Variind temperatura, presiunea și concentrația, sistemul poate fi trecut dintr-o stare de echilibru în alta.

Corespunzător numărului de grade de libertate (zero, unu, doi, trei și chiar mai mare) se deosebesc sisteme invariante, monovariante, bivariante și altele.

Din legea fazelor reiese că, cu cît numărul de faze este mai mare în cazul unui număr dat de componenți, cu atît sistemul va avea mai puține grade de libertate, deci sistemul va deveni mai puțin variabil. Pentru practică este foarte important faptul că legea fazelor este aplicabilă în aceeași măsură atît echilibrelor „fizice“ cît și celor „chimice“ și este limitată de datele referi-

toare la numărul de componenți și de faze, ca fiind independentă de complexitarea moleculelor sistemului în echilibru.

In tehnologie se folosec mult metodele grafice de reprezentare a sistemelor cu mai mulți componenți în echilibru, sub forma unor diagrame plane și în spațiu. Aceste diagrame de echilibru, sau diagrame „compoziție-proprietăți", se construiesc pe baza datelor numerice obținute la cercetarea experimentală a parametrilor corespunzători ai sistemului; ele au găsit o aplicație largă în tehnologia sărurilor, a metalelor, a silicaților și la alte fabricații. In unele cazuri, folosirea metodelor grafice de reprezentare a funcțiunilor „compoziție-proprietăți" s-a dovedit a fi utilă și pentru sistemele omogene — atît lichide cît și gazoase.

Cercetarea funcțiunilor „compoziție-proprietăți", prin folosirea metodelor geometrice, constituie obiectul analizei fizico-chimice *), cum o definește unul din creatorii acestui capitol al științei — academicianul N. S. Kurnakov.

Analiza fizico-chimică permite să se simplifice și să se ușureze calculele compoziției fazelor solide, în raport cu compoziția fazelor lichide. Ea se utilizează, de exemplu, la calculul compoziției cristalelor care se depun la evaporarea și răcirea soluțiilor sau a topiturilor, cum și la calculul compoziției precipitatelor care se depun din soluții prin modificarea concentrațiilor, a temperaturii și a presiunii.

Analiza fizico-chimică permite, de asemenea, stabilirea condițiilor de trecere a substanței dintr-o stare de agregare în alta etc.

Cu toate că legea fazelor și diagramele de echilibru au o importanță mare, trebuie să se aibă în vedere că analiza fizico-chimică dă în linii mari un tablou al stării de echilibru a sistemului. Timpul necesar pentru atingerea stării de echilibru a sistemului este, însă, în multe cazuri, atît de mare, încît nu are sens, din considerații economice, să se atingă starea de echilibru. In aceste cazuri, procesul tehnologic se termină înainte de a fi atinsă starea de echilibru și diagrama de echilibru se utilizează numai pentru indicarea limitei care poate fi atinsă în condiții fizico-chimice date.

In ultimii ani s-a elaborat o metodă de cercetare a așa numitelor „izocrone" și „policrone", adică diagrame care reprezintă „compoziție-proprietăți" ale sistemului, în funcție de timp. In cazurile cînd nu se atinge echilibrul într-un proces de fabricație, aceste date cinetice au o valoare practică mare.

2. VITEZA PROCESELOR TEHNOLOGICE

Studiul vitezei reacțiilor chimice a început mai tîrziu decît studiul condițiilor de echilibru, adică problemele cu privire la realizarea de randamente maxime de produse, cu consum minim de materie primă și de energie. Totuși și în prezent se acordă o atenție insuficientă cercetării vitezei multor reacții industriale. Cu toate acestea, viteza de reacție are o importanță imensă, uneori hotărîtoare, pentru atingerea unei capacități de producție maxime și a rentabilității în producția de masă. Prin accelerarea procesului într-o întreprindere în funcțiune, intensitatea procesului, adică randamentul de produse

*) Prin analiză fizico-chimică se înțelege, uneori, un domeniu mai larg, care include atît studiul proprietăților fizico-chimice ale substanțelor, cît și metodele fizico-chimice de analiză.

în unitatea de timp, crește fără cheltuieli suplimentare pentru aparatură și pentru deservirea fabricației. Viteza procesului determină aproape toți indicii care influențează dimensiunile și capacitatea de producție a aparatelor.

Întrecerea socialistă, care se desfășoară larg în industria chimică, a arătat deosebit de clar ce pîrghie puternică este pentru mărirea productivității muncii și pentru intensificarea producției, creșterea vitezei proceselor tehnologice.

Pentru accelerarea proceselor chimice se utilizează pe larg următoarele procedee fizico-chimice și tehnice:

a) mărirea concentrației reactanților;
b) îndepărtarea produselor finale din sfera de reacție;
c) stabilirea regimului optim de temperatură;
d) mărirea suprafeței de contact a reactanților;
e) folosirea catalizatorilor.

Avînd în vedere că viteza proceselor chimice poate fi influențată de condiții foarte variate (între care cantitățile foarte mici de impurități conținute în materia primă) și deoarece, din acest punct de vedere, mecanismul multor procese este studiat în mod insuficient, în unele cazuri rezultatele calculelor pe baza legilor și a ipotezelor cineticii chimice sînt în divergență cu datele practicii industriale. În acest domeniu este necesară încă o muncă vastă în domeniul experiențelor analitice și pentru generalizare. Cercetarea cineticii reacțiilor, alături de datele termodinamicii, permite să se prevadă mersul unei reacții în decursul timpului și să se descompună această reacție în faze separate, ceea ce are o mare importanță practică pentru alcătuirea schemelor tehnologice optime și pentru proiectarea aparaturii.

Ecuațiile cineticii chimice sînt ecuații diferențiale. Pe măsura desfășurării procesului, forța motrice și, prin urmare, și viteza procesului, variază continuu; în marea majoritate a reacțiilor, ea se micșorează.

Această lege se extinde atît asupra reacțiilor chimice, cît și asupra proceselor mecanice, termice, electrice, cum și asupra altor procese fizice. O substanță solidă se dizolvă în apă pînă cînd soluția devine saturată; cu cît este mai mare diferența dintre concentrația soluției, într-un anumit moment, și concentrația la saturație, cu atît mai mare va fi forța motrice a acestui proces și, prin urmare, viteza lui. Diferența dintre presiunile osmotice constituie forța motrice în procesul difuziunii. Un lichid se deplasează într-un tub cu atît mai repede, cu cît diferența de nivel este mai mare, sau, cu cît diferența dintre presiunile de la un capăt și de la celălalt capăt al tubului este mai mare. Diferența de temperatură dintre un corp fierbinte și unul rece constituie forța motrice a transmiterii căldurii. Cu cît diferența dintre potențialele electrice este mai mare, cu atît intensitatea curentului va fi mai mare. Din această cauză, *forța motrice a unui proces poate fi reprezentată sub forma diferenței de niveluri (potențiale) energetice, raportată la lungimea drumului pe care-l parcurge procesul.* Expresia particulară a acestei legi generale a cineticii este dată de o serie de legi și de formule pentru viteza unor procese de anumite categorii, de exemplu, legea vitezei difuziunii, legea transmiterii căldurii etc.

La cercetarea vitezei unui proces chimico-tehnologic, acesta trebuie im-

părțit, înainte de toate, în părțile lui componente elementare (etape, trepte) și trebuie să se stabilească dacă aceste etape decurg omogen sau eterogen *).

Viteza procesului este, bineînțeles, determinată, în totalitatea sa, de viteza etapei celei mai lente. Din această cauză, cercetarea separată a cineticii diferitelor etape ale procesului permite să se stabilească asupra cărei etape trebuie îndreptată atenția în mod special, pentru a accelera procesul tehnologic în totalitatea sa.

Majoritatea proceselor eterogene decurg mult mai lent decît procesele care au loc omogen. Acest lucru nu se referă la procesele de cataliză eterogenă, dintre care multe decurg cu o viteză foarte mare.

Din grupa reacțiilor *omogene* fac parte:
1) reacții între reactanți lichizi (L—L);
2) reacții între reactanți gazoși (G—G).

Din grupa reacțiilor *eterogene* fac parte:
3) reacții între reactanți solizi (S—S);
4) reacții între reactanți lichizi și solizi (L—S);
5) reacții între reactanți lichizi și gazoși (L—G);
6) reacții între reactanți solizi și gazoși (S—G);
7) reacții între reactanți solizi, lichizi și gazoși (S—L—G).

Afară de aceasta, în industrie intervin suspensiile, gelurile, solii, emulsiile, spumele, cețurile etc., iar în unele cazuri se întîmplă să se aibe de-a face cu sisteme polifazice ale aceleași stări de agregație. Astfel, corpurile solide, în special minereurile, conțin, de obicei, substanțe de compoziție și de structură diferită. Din categoria sistemelor eterogene fac parte și lichidele nemiscibile.

În evul mediu a fost răspîndită printre alchimiști părerea că substanțele reacționează între ele numai în stare lichidă („corporae non agunt nisi soluta"), și din această cauză ei s-au străduit să aducă substanțele solide și gazoase, înainte de reacție, în stare lichidă. Cu toate că această ipoteză și-a pierdut importanța avută în acel timp, ea păstrează totuși un anumit sens și în prezent. Reacțiile omogene în fază lichidă decurg într-adevăr cel mai repede și mai simplu și, din această cauză, ele prezintă o serie de avantaje față de cele eterogene.

În practica industrială, cele mai răspîndite reacții sînt: L—L, L—S și L—G; mai rar se folosesc G—G, iar foarte rar, G—S, G—L, G—L—S și S—S. Reacțiile între reactanți solizi (S—S) se folosesc pe larg în metalurgie, la fabricarea materialelor de construcție și a sticlei.

Cu toate că împărțirea reacțiilor în omogene și eterogene este convențională, această clasificare este totuși utilă în practică, deoarece ea permite să se stabilească posibilitatea aplicării legilor și a formulelor cineticii și a echilibrelor la reacțiile corespunzătoare și ușurează transmiterea experienței și proiectarea aparaturii proceselor, de la o fabricație la alta, prin analogie sau similitudine.

Viteza reacțiilor omogene depinde, în special, de concentrațiile și de temperaturile reactanților. Un mare număr de reacții poate fi accelerat cu ajutorul catalizatorilor, iar unele reacții — cu ajutorul tratamentelor electromagnetice, electrostatice, radioactive, fotochimice și altele.

*) În cele ce urmează, astfel de reacții și de procese sînt numite, prescurtat, omogene și eterogene.

Viteza reacţiilor eterogene depinde foarte mult de dimensiunile suprafeţei de contact a reactanţilor, de evoluţia dinamică şi de viteza de difuziune. Pentru accelerarea multor reacţii eterogene pot fi utilizaţi atît catalizatorii, cit şi alte procedee enumerate mai sus.

Majoritatea proceselor chimico-tehnologice decurg eterogen. Multe procese se încadrează, la prima vedere, în grupa proceselor omogene, dar la o examinare mai profundă ele se dovedesc a fi eterogene sau combinate. Acest lucru se explică prin faptul că, în ceea ce priveşte compoziţia ei chimică, se întîlneşte rar o omogenitate perfectă a masei care reacţionează. Afară de aceasta, pereţii aparaturii şi adausurile eterogene, în cantităţi mici, a unor substanţe străine etc., exercită o influenţă importantă asupra citorva procese.

Variaţia vitezei proceselor în funcţie de concentraţia reactanţilor

Rolul concentraţiei reactanţilor este determinat, cum se ştie, în forma cea mai generală, de legea acţiunii maselor, conform căreia, viteza de reacţie este proporţională cu produsul concentraţiilor molare ale substanţelor care intră în reacţie:

$$v=k \cdot C_A^n \cdot C_B^m \dots$$

în care:

v este viteza de reacţie;
k — constanta vitezei de reacţie;
C_A, C_B, etc — concentraţiile molare ale reactanţilor;
m şi n — numărul de molecule care intră în reacţie.

În această ecuaţie, k se referă la o anumită temperatură.

Sensul fizic al legii acţiunii maselor constă în faptul că viteza de reacţie este determinată de probabilitatea de întîlniri sau de ciocniri ale moleculelor de reactanţi; această probabilitate este cu atît mai mare, cu cît concentraţia reactanţilor este mai mare.

O condiţie foarte importantă, care influenţează viteza de reacţie, este *energia de activare* a moleculelor, legată de constanta k şi care determină partea ce revine acelor ciocniri ale moleculelor care participă la reacţie. Reacţia decurge cu atît mai repede cu cît concentraţia moleculelor este mai mare şi cu cît energia lor de activare este mai mică. În unele reacţii, energia de activare poate juca un rol mai important decît concentraţia reactanţilor.

O dată cu creşterea ordinului de reacţie, posibilitatea ca moleculele să se întîlnească simultan scade brusc; prin urmare, reacţiile de ordine superioare sînt mult mai greu de realizat decît reacţiile de ordinul I şi II.

În practică, marea *majoritate a reacţiilor sînt mono- şi bimoleculare;* reacţiile trimoleculare sînt foarte rare. Cercetarea mecanismului reacţiilor polimoleculare a arătat că ele sînt complexe, scindabile în verigi diferite (etape, faze, lanţuri); ele sînt fie reacţii consecutive de ordinul I şi II, fie reacţii ramificate (principală şi secundară) de ordinul I şi II. Din această cauză, procesele tehnologice bazate pe reacţii înlănţuite complicate se descompun adeseori în etape separate; cea mai mare parte se descompun în reacţii de cel mult ordinul II.

În multe procese tehnologice, reacţiile au loc la limita de separare a fazei solide (reacţii topochimice). Reacţiile topochimice decurg adeseori autocatalitic.

Cum se știe, viteza reacțiilor ireversibile se exprimă, de obicei, prin ecuația:

$$\frac{dx}{d\tau}=k(C'-x)^n(C''-x)^m$$

în care:

x este scăderea concentrației substanțelor care reacționează;
τ — durata reacției dintre reactanți;
n și m — numărul de molecule care reacționează.

Această ecuație, aplicabilă fără corecții la reacțiile ireversibile omogene, necesită, în cazul reacțiilor eterogene, introducerea unui factor suplimentar în termenul din dreapta — suprafața de contact a fazelor, (S) și a unei corecții pentru mărimea scăderii concentrației reactantului în una din faze, datorită volumelor diferite ale fazelor (V' și V'').

În acest caz, ecuația diferențială capătă forma:

$$\frac{dx}{d\tau}=kS(C'-x)\left(C''-\frac{V'}{V''}x\right).$$

Mult mai complicat este calculul vitezei reacțiilor reversibile, deoarece numai în etapa inițială va avea loc o reacție directă. O dată cu decurgerea reacției, cantitatea de produse va crește și, în mod corespunzător, va crește și viteza reacției inverse. Deoarece starea de echilibru se stabilește numai în cazul în care viteza reacției directe este egală cu viteza reacției inverse, partea dreaptă a ecuației diferențiale trebuie să exprime diferența dintre viteza reacției directe și a celei inverse, ceea ce duce la complicarea expresiei de sub integrală, pentru viteză, în special în cazul reacțiilor polimoleculare.

Ca urmare, din legea acțiunii maselor decurge o serie de metode tehnologice în vederea măririi vitezei reacțiilor omogene.

Soluțiile trebuie să fie cît mai concentrate. Acest lucru se realizează prin folosirea unor solvenți corespunzători, prin evaporarea sau congelarea solventului, prin saturarea suplimentară a soluției, în timpul procesului (fără de care viteza de reacție se va încetini pe măsura desfășurării proceselor, deoarece concentrația moleculelor nereacționate va scădea).

Concentrația reactanților gazoși poate fi mărită prin comprimare sau lichefiere sub presiune. Un alt mod de mărire a concentrației reactanților gazoși îl constituie absorbția lor, din amestecuri gazoase diluate, cu ajutorul lichidelor (absorbție) sau al substanțelor solide (adsorbție). Prin aceste metode se reușește să se separe reactanții de componenții gazoși nereacționați ai amestecului, ei constituind un balast sau un adaos inert, care încetinește reacția. Unele reacții în fază gazoasă decurg mai repede nu în masa lor, ci pe suprafață, adică pe pereții sau pe umplutura aparatului. Uneori, suprafața joacă un rol catalitic, alte ori — ea influențează viteza de reacție, datorită temperaturii ei mai înalte (sau mai scăzute).

Din legea acțiunii maselor reiese, de asemenea, că factorul cel mai eficace este mărirea concentrației acelor reactanți care participă la reacție cu cel mai mare număr de molecule. În practică, adeseori, se introduce un exces al unuia din reactanți, în acest caz ținînd seamă nu numai de necesitatea măririi randamentului sau a vitezei, ci și de considerații economice (de cele mai multe ori se introduce în exces reactantul cel mai ieftin).

Mărirea concentrației reactanților determină nu numai accelerarea reacției, ci și micșorarea volumului aparaturii, un transport economic și modificarea unei serii de alți indici tehnico-economici.

În cazul proceselor reversibile, reacția poate fi accelerată mult prin îndepărtarea produselor rezultate, din sfera de reacție.

Dacă reacția decurge foarte repede sau instantaneu, iar dintr-un motiv oarecare acest fapt este nedorit, atunci reacția se poate încetini, fie reducînd concentrațiile reactanților prin introducerea unor adaosuri inerte (sau a produselor de reacție), fie prin introducerea treptată, în cantități mici, a unuia dintre reactanți.

Variația vitezei proceselor în funcție de temperatură

Influența temperaturii asupra vitezei de reacție este foarte mare. Temperatura este factorul care influențează cel mai mult accelerarea reacției.

De obicei, variația constantei vitezei de reacție în funcție de temperatură este determinată de ecuația lui Arrhenius:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{RT^2}$$

în care:

k este constanta vitezei de reacție;

A — energia de activare.

Cum se știe, celelalte ecuații care exprimă variația vitezei de reacție în funcție de temperatură sînt similare ecuației lui Arrhenius.

În literatură se dă adeseori o regulă empirică, conform căreia, o dată cu ridicarea temperaturii cu 10 °C, viteza de reacție crește de două-patru ori (în intervalul de temperatură cuprins între 10 și 100 °C). Această regulă nu este, însă, precisă și are o importanță limitată.

Deoarece ridicarea temperaturii exercită o influență mare asupra vitezei de reacție, în practică se tinde, de obicei, să se conducă procesul tehnologic la temperatura maximă posibilă. Acest maxim este limitat de următoarele: 1) accelerarea reacției inverse, în cazul unui proces reversibil; 2) descompunerea produselor de reacție, sau formarea unor produse secundare; 3) dificultăți în ceea ce privește aparatura; 4) caracterul neeconomic, în caz că se lucrează la temperaturi mai înalte. Într-o serie de cazuri, factorii enumerați acționează concomitent.

Prin urmare, temperatura optimă se stabilește ținîndu-se seama de toate condițiile enumerate.

În funcție de faptul dacă reacția decurge cu absorbție sau cu degajare de căldură, trebuie să se introducă căldură sau să se absoarbă căldura de reacție. Acest lucru se realizează prin încălzirea sau răcirea reactanților, sau prin folosirea căldurii degajate de reacția exotermă, prin schimb de căldură, prin recuperare, sau prin acumularea căldurii cu ajutorul izolației termice și al altor metode care sînt dezvoltate în mod amănunțit la cursul de „Procese și aparate".

Avînd în vedere că în cursul reacției temperatura variază, ridicîndu-se sau scăzînd, în unele procese chimice industriale se efectuează încălzire sau răcire numai în anumite perioade. În multe cazuri, este suficient să se încălzească reactanții la început, pînă la temperatura necesară, pentru ca reacția exotermă să decurgă, apoi, cu viteză normală, fără introducere de căldură. Astfel se procedează, de exemplu, la punerea în funcțiune a cuptoarelor pentru prăjirea piritei și a aparatului de contact la fabricarea acidului sulfuric.

Dacă reacția exotermă decurge instantaneu, cu o ridicare accentuată de temperatură și cu explozie, atunci, cum s-a spus mai sus, reacția se poate încetini, într-o serie de cazuri, prin introducerea treptată, în cantități mici, a unuia dintre reactanți, sau prin alegerea unor concentrații a reactanților astfel, încît să se îndepărteze pericolul de explozie. În acest fel se procedează, de exemplu, în cazul cîtorva reacții de neutralizare și de oxidare cu oxigen.

Variația vitezei de reacție în funcție de presiune

În afară de creșterea concentrațiilor reactanților gazoși, presiunea poate să exercite și o altă influență asupra mersului multor procese. Ridicarea presiunii peste cea atmosferică și scăderea ei sub cea atmosferică (vid), determină variația temperaturii proceselor care au loc, în special în cazul prezenței unor reactanți gazoși. Variația temperaturii influențează la rîndul său, în mare măsură, presiunea gazelor și a vaporilor și, într-o măsură mult mai mică, volumul și reactivitatea substanțelor lichide; asupra substanțelor solide nu exercită, practic, nici o influență *). Datorită creșterii concentrației gazelor și datorită micșorării volumului lor, reacțiile substanțelor gazoase și trecerea lor în starea lichidă (condensare) sînt mult mai accelerate de presiune.

În unele procese se utilizează o presiune înaltă, pentru inhibarea proceselor de descompunere a substanțelor inițiale și a proceselor de degajare a produselor gazoase ale reacției.

Rarefierea (vidul) se utilizează în procesele însoțite de degajare de produse gazoase, în cazurile cînd acestea trebuie îndepărtate, de exemplu la evaporarea soluțiilor, la distilarea și la rectificarea lichidelor, în procesele de descompunere termică, de sublimare etc. În acest caz, procesul este accelerat datorită îndepărtării produsului din sfera de reacție. Vidul scade, de obicei, temperatura la care se produc procesele amintite. Din această cauză, vidul a găsit o aplicare largă în industria chimică.

Vidul aplicat în tehnica chimică atinge, în unele cazuri, miimi de atmosferă (așa numitul vid înaintat).

Trebuie menționat că, o dată cu ridicarea presiunii, crește și coeficientul de transmitere a căldurii, adică, crește gradul de utilizare a căldurii. În ultimii ani se dezvoltă vertiginos gazificarea sub presiune a combustibililor. Utilizarea presiunii permite ca procesul să se conducă la o temperatură mai joasă, ca el să se intensifice simțitor, datorită realizării unui contact mult mai bun între aer, vapori și cărbune, și astfel să se mărească conținutul în metan al gazului obținut.

Într-o serie de procese de fabricație nu se comprimă direct reactanții înșiși, ci aerul sau alte gaze, care joacă rolul de intermediari, exercitînd o presiune asupra lichidului. Acest procedeu se folosește în mare măsură la transportul lichidelor în conducte (sub presiune); în cazuri rare, el se aplică la depozitarea lichidelor și a corpurilor solide care au o tendință mare de disociere.

Importanța deosebită a presiunilor înalte pentru industria chimică este

*) Cum au arătat cercetările efectuate în ultimul timp, suprapresiunile de ordinul zecilor și sutelor de mii de atmosfere exercită o influență mare și asupra volumului și a altor proprietăți ale lichidelor și solidelor.

ilustrată în desfășurarea unor procese foarte importante, care nu ar putea fi altfel realizate, ca: sinteza amoniacului, alcoolului metilic, polietilenei, hidrogenarea cărbunilor și altele, în care se utilizează presiuni de zeci și de sute de atmosfere.

În ultimul timp se cercetează aplicarea suprapresiunilor — mii și zeci de mii de atmosfere. Probabil că în cazul utilizării suprapresiunilor va fi posibil să se realizeze, fără catalizatori, reacții care, la presiuni moderate, necesită utilizarea catalizatorilor, o purificare îngrijită a gazelor etc.

Calculul presiunii necesare realizării proceselor corespunzătoare se bazează pe legile cunoscute ale gazelor (Boyle-Mariotte, Gay-Lussac, Mendeleev-Klapeyron, Avogadro-Gerard, Dalton și Henry), aplicabile pentru gaze ideale și presiuni joase.

În tehnologia lichefierii și a separării gazelor și vaporilor (aerului, gazelor de cocserie etc.) are mare importanță aplicarea legii Joule-Thomson, referitoare la echivalența energiei de dilatare, a gazelor comprimate, cu scăderea temperaturii.

În ultimii ani s-a stabilit că o serie de puncte de vedere vechi, larg răspîndite, referitoare la comportarea gazelor la presiuni de cîteva sute de atmosfere nu sînt aplicabile la presiuni mai înalte *).

S-a considerat că la presiuni înalte variază foarte mult numai volumul gazelor; volumele lichidelor și solidelor variază foarte puțin, din care cauză, în practică, s-au neglijat aceste variații; acest lucru, însă, s-a dovedit a fi eronat. La presiuni foarte înalte se micșorează și volumele lichidelor și solidelor. Legea lui Henry, formulată acum circa 150 de ani, care a stabilit o proporționalitate directă între solubilitatea gazului și presiunea lui (pe baza unor cercetări efectuate la presiuni joase), a fost extinsă, fără o justificare plauzibilă, asupra gazelor la presiuni oricît de înalte. În anul 1935 s-a stabilit o relație între solubilitatea gazului în lichid și presiunea lui, relație cantitativă pentru soluții diluate și calitativă pentru soluții concentrate.

Aplicînd principiul lui Le Chatelier-Brown și ținînd seamă de variațiile volumelor la trecerea unui lichid în stare gazoasă, I. R. Kricevski a stabilit că solubilitatea gazelor în lichide scade la început, o dată cu ridicarea presiunii, iar apoi, trecînd printr-un minim, începe să crească, la început mai repede decît ridicarea presiunii, apoi mai încet și, în sfîrșit, încetează să depindă de presiune.

Conform legii lui Dalton, formulată, de asemenea, acum 150 de ani, solubilitatea în lichid, a fiecărui component dintr-un amestec gazos, este proporțională cu presiunea lui parțială. Experiențele au arătat că, la presiuni înalte, legea lui Dalton nu este aplicabilă la fenomenul dizolvării gazelor.

S-a stabilit o solubilitate reciprocă limitată a gazelor la presiuni înalte. Astfel, amestecul gazos format din amoniac și azot se separă, la 148 °C și la 10 000 kg/cm², în două faze gazoase stratificate, din care una conține circa 70% amoniac, iar cealaltă 24% amoniac. Fenomenul de separare în straturi a gazelor a fost observat și în sistemele ternare hidrogen-azot-amoniac **).

Cercetătorii din domeniul chimiei tehnologice trebuie să-și îndrepte atenția asupra acestor fenomene descoperite nu de mult, avînd în vedere utilizarea lor practică pentru separarea amestecurilor gazoase, pentru absorbția gazelor și pentru alte procese la presiuni înalte. Aceste fenomene trebuie luate în considerare la calculele aparaturii corespunzătoare.

Cu toate că consumul de energie este mai mare la comprimarea gazelor și cu toate că aparatura este mai costisitoare (în urma necesității de a mări rezistența și stabilitatea ei chimică), aplicarea presiunilor înalte în industria chimică se extinde repede, deoarece creșterea randamentelor, accelerarea proceselor și micșorarea aparaturii și a clădirilor, compensează, în majorita-

*) *I. R. Kricevski*, Echilibrul fazelor în soluții la presiuni înalte, Goshimizdat, 1952.
**) *M. H. Karapetianț*, Termodinamica chimică, Editura Tehnică, 1953.

tea cazurilor, cheltuielile menționate, făcînd procesul de fabricație mai economic.

Cercetarea decurgerii sub presiune a reacțiilor chimice a fost începută pentru prima oară în U.R.S.S. (lucrările lui N. N. Beketov și alții). Aceste lucrări au fost foarte mult dezvoltate în U.R.S.S., unde s-au elaborat și cercetat o serie de procese tehnologice la presiuni înalte și la suprapresiuni.

Tehnologia chimică modernă aplică pe larg presiunile înalte, combinîndu-le în multe cazuri cu utilizarea catalizatorilor și a temperaturilor înalte.

Cataliza

Utilizarea catalizatorilor pentru accelerarea reacțiilor a obținut o foarte mare aplicare în procesele tehnologice moderne și se va extinde, fără îndoială, din ce în ce mai mult. În multe reacții complexe, catalizatorul permite dirijarea procesului în sensul dorit, datorită selectivității acțiunii lui. Trebuie menționat că echilibrul chimic nu poate fi deplasat de către catalizatori.

Catalizatorul nu intră, de obicei, în compoziția produsului final al reacției, nu se modifică din punct de vedere chimic (cu toate că, din punct de vedere fizic, catalizatorii se pot modifica și descompune în timpul lucrului) și se consumă, în mod practic, într-o cantitate foarte mică, în raport cu cantitatea de substanțe care reacționează.

Condițiile tehnologice de realizare a reacțiilor catalitice sînt diferite pentru cataliza omogenă și eterogenă.

În procesul catalitic omogen, catalizatorul este în aceeași fază ca și substanțele chimice, adică, practic, în stare lichidă sau gazoasă. În cazul catalizei omogene, în majoritatea cazurilor se formează compuși intermediari nestabili, ceea ce favorizează accelerarea procesului, în totalitatea sa, datorită micșorării energiei de activare și unor reacții înlănțuite.

Cataliza eterogenă, adică procesul în care catalizatorul și reactanții sînt în faze diferite, este foarte răspîndită în tehnologia chimică modernă. Astfel, sinteza amoniacului, a acidului azotic, a acidului sulfuric (prin procedeul de contact), a alcoolului metilic, a cauciucului sintetic, a carburanților pentru motoare, din substanțe gazoase, se realizează utilizîndu-se catalizatori solizi. Fenomenul de cataliză eterogenă este mai complex și mai variat decît fenomenele de cataliză omogenă.

Cu toate că în prezent există cîteva teorii ale catalizei eterogene (în ultimii zece ani au fost realizate succese importante în acest domeniu), totuși, pînă astăzi, căutarea unor catalizatori mai eficace se face, în majoritatea cazurilor, pur empiric sau prin analogie cu alte procese de același tip. Se știe, de exemplu, că la alegerea catalizatorilor celor mai activi pentru sinteza amoniacului și a unei serii de combinații organice, au fost încercate în laboratoarele de cercetări aproape toate elementele chimice accesibile și multe sute de combinații ale lor. La alegerea catalizatorilor joacă un rol primordial ipotezele și considerațiile teoretice. Știința modernă își concentrează atenția asupra cercetărilor teoretice îndreptate spre rezolvarea acestei probleme actuale. Chimiștii sovietici au obținut realizări importante în acest domeniu.

La alegerea catalizatorilor se au în vedere legile bazate pe acțiunea forțelor electronice și de deformare a catalizatorului, considerat ca un corp solid activ, și concepțiile despre corespondența geometrică a dimensiunilor și a

formelor moleculelor substanţelor, care reacţionează, cu distanţele dintre grupele (sau centrele) active de pe suprafaţa catalizatorului.

Activitatea majorităţii catalizatorilor scade în decursul timpului; unii catalizatori pierd din activitate după cîteva ore şi chiar după cîteva minute (de exemplu, silicatul de aluminiu — la cracarea ţiţeiului pentru obţinerea de carburanţi pentru motoare); alţi catalizatori pot fi folosiţi luni şi ani de zile (de exemplu, catalizatorii de vanadiu — la fabricarea acidului sulfuric — sau cei de fier — la sinteza amoniacului). Pentru fiecare proces tehnologic există intervale optime de temperatură, de presiune, de concentraţii ale reactanţilor şi de viteză de trecere peste catalizator. Devierea de la aceste limite, într-un sens sau altul, micşorează eficacitatea catalizatorului. Astfel, la o temperatură mai joasă decît limita minimă, scade, de obicei, viteza de reacţie, iar la o temperatură mai înaltă decît cea maximă, scade randamentul de produs. În acest din urmă caz trebuie să se modifice fie concentraţia reactanţilor, fie presiunea, sau procesul trebuie transformat într-unul ciclic.

Într-o serie de cazuri, micşorarea activităţii catalizatorului este condiţionată de acoperirea suprafeţei lui cu produse solide sau lichide (praf sau o peliculă de lichid), degajate sau depuse prin trecerea reactanţilor peste catalizator.

După unele păreri larg răspîndite, substanţele intermediare, care apar la suprafaţa catalizatorului, în procesul catalitic, sînt molecule adsorbite sub acţiunea forţelor chimice (adsorbţie activată). În urma acestei interacţiuni cu suprafaţa, se micşorează legăturile interatomice şi scade foarte mult energia de activare a procesului. În majoritatea cazurilor, la cataliză participă numai o mică parte — activă — a suprafeţei. Acest fapt este caracteristic pentru catalizatorii cei mai activi, de exemplu, platina, rodiul, paladiul, oxizii de fier, de aluminiu, de vanadiu, carbonul etc. Din această cauză au o importanţă foarte mare, nu numai compoziţia, ci şi condiţiile de preparare a catalizatorilor.

De obicei, suprafaţa catalizatorului nu este omogenă; există anumite puncte, sau particule microscopice, care se deosebesc prin proprietăţi catalitice sau adsorbtive speciale. Astfel de puncte, sau de centre, pot fi unghiurile sau muchiile cristalelor mici, din care este compus catalizatorul, cum şi diferiţi atomi, sau grupe de atomi, de incluziuni de atomi şi de molecule străine.

Din cele expuse asupra rolului suprafeţei catalizatorului, reiese clar de ce în tehnică se acordă o importanţă atît de mare, hotărîtoare chiar, microstructurii, caracterului şi purităţii suprafeţei catalizatorului.

Substanţele capabile de a paraliza centrele active, sau de a acoperi mecanic suprafaţa catalizatorului, sau care pot forma cu el combinaţii chimice inactive, poartă numele de otrăvuri ale catalizatorului. Aceste substanţe trebuie îndepărtate din masa de reacţie, înainte de intrarea ei în aparatul de contact. Acest lucru se realizează prin filtrare, prin precipitare şi prin operaţii adecvate de purificare a reactanţilor, de impurităţile dăunătoare, gazoase şi lichide, înainte de introducerea lor în aparatura de contact. În unele cazuri, această purificare trebuie să fie efectuată cu o deosebită atenţie. Uneori, aparatura pentru purificare devine mai mare şi mai variată decît aparatele principale de reacţie (de exemplu, la unele procedee de fabricare a acidului sulfuric de contact). În multe cazuri, suprafaţa catalizatorului se curăţă periodic (reactivarea catalizatorului), prin suflare de gaz inert, prin dizolvarea impurităţilor sau a peliculelor care se formează, prin recristaliza-

rea catalizatorului etc. Majoritatea catalizatorilor (în special cei scumpi) se regenerează prin operații chimice, termice și mecanice.

Caracterul suprafeței, gradul de dispersiune și omogenitatea dimensiunilor particulelor catalizatorilor solizi, cum și porozitatea lor, au mare importanță practică. Acești factori nu determină numai suprafața utilă a catalizatorului, ci și proprietățile lui adsorbtive.

Pentru mărirea suprafeței și pentru ieftenirea catalizatorului, în tehnică se întrebuințează adeseori un suport poros (de exemplu silicagel, piatră ponce, sulfat de bariu, șamotă, cioburi de materiale ceramice etc.), pe care catalizatorul se depune în strat subțire (de exemplu, platina, paladiul etc.).

În ultimul timp s-a început folosirea de catalizatori poroși, care se disting printr-o structură poroasă, spongioasă și printr-o activitate mare. Ei se prepară prin topirea a două metale care formează o combinație (de exemplu, nichel cu cupru, aluminiu cu nichel), din care se dizolvă apoi un metal *).

Din categoria catalizatorilor pozitivi cei mai activi, în afară de metale (în special cele din grupele III, V, VI și VIII și combinațiile lor cum ar fi BF_3, Fe_2O_3, Al_2O_3, $AlCl_3$, V_2O_5, MoS_2, MoO_3, Cr_2O_3, WO_3 etc.) mai fac parte apa și ionii H^+ și OH^-. Apa are o mare importanță în accelerarea multor reacții. De exemplu, fără urme de apă, oxigenul nu reacționează cu oxidul de carbon, clorul anhidru nu reacționează cu hidrogenul anhidru etc.

Catalizatorii negativi (inhibitorii), care frînează sau încetinesc reacțiile, se întrebunțează relativ rar în procesele tehnologice. Inhibitorii se utilizează în special pentru mărirea stabilității diferitelor substanțe față de lumină, de umiditate, de aer etc. Astfel, pulberile fără fum pot fi ferite de descompunere, cu ajutorul unui adaos de difenil-uree sau de dimetil-anilină. Antidetonanții adăugați în combustibilii pentru motoarele cu ardere internă, cum ar fi plumbul tetraetil, pentacarbonilul de fier etc., împiedică trecerea arderii normale a carburanților la ardere cu detonație.

Numărul de catalizatori folosiți în industria chimică este foarte mare. Tabela 4 dă o oarecare imagine asupra elementelor folosite sau a elementelor care intră în compoziția catalizatorilor mai des utilizați; această tabelă redă, totodată, tipurile principale de reacții catalitice.

Tabela 4

Tipurile principale de reacții care se realizează în industrie cu ajutorul catalizatorilor

Tipul reacției chimice	Produsele finite obținute	Catalizatorii principali
Oxidare	Acid sulfuric, din bioxid de de sulf	V_2O_5, Pt, Fe_2O_3 etc.
	Acidul azotic, din amoniac	Pt (cu Rh) **), Fe_2O_3, Co_2O_3 etc.
	Hidrogen, prin oxidarea (conversia) oxidului de carbon cu apă	Fe_2O_3 (cu Cr_2O_3), Al_2O_3, Cu (cu ZnO)
	Gaz de apă, din metan	Fe, Ni, Co sau oxizii lor, Pt, Pd, Ag, Cu etc.
	Anhidridă ftalică, din naftalină	V_2O_5, Al_2O_3, $Bi_2V_2O_8$, MoO_3, Hg
	Combinații organice oxigenate, din olefine (oxidare parțială)	Ag, Cu, MoO_3, Cr_2O_3, V_2O_5, WO_3, H_3PO_4, H_3BO_3 etc.

*) Catalizatorii poroși de nichel se utilizează, de exemplu, la hidrogenarea grăsimilor.
**) În paranteză sînt trecute adaosurile.

(Urmare la tabela 4)

Tipul reacției chimice	Produsele finite obținute	Catalizatorii principali
Hidrogenare, reducere	Amoniac, din azot și hidrogen	Fe (cu Al_2O_3, K_2O etc.)
	Benzină sintetică, din oxid de carbon și hidrogen	Co, Ni (cu ThO_2 etc.), Fe (cu Cu, K_2CO_3 etc.)
	Combustibil lichid sintetic, din cărbune și gudron	Mo, W, Fe, oxizii și sulfurile lor
	Metanol și alți alcooli, din oxid de carbon și hidrogen	ZnO, Cr_2O_3, MnO etc.
	Anilină, din nitro-benzen	Cu, Ni, Pd etc.
	Hidrogenarea grăsimilor	Ni (cu Cu, Al_2O_3)
	Tetralină, din naftalină	Ni, MoO_3, MoS_2, WO_3, WS_2
	Ciclohexan, din benzen și hidrogen	Ni, MoS_2
Dehidrogenare	Acetaldehidă, din alcool etilic	Cu, V_2O_5 etc.
	Camfor, din borneol	Cu, Ni
	Acetonă, din alcool izopropilic	ZnS, CdS, Cu (cu Zn)
	Toluen, din metil-ciclohexan	Ni
	Butilaldehidă, din alcool butilic	ZnO, Cu
Hidratare, hidroliză	Acetaldehidă, din acetilenă	Hg și compușii lui
	Acetonă, din acetilenă	Fe_2O_3, ZnO, ThO_2
	Glicerină, din grăsimi	Combinații organice sulfonate
Deshidratare	Ester acetic, din acid acetic și alcool	H_3PO_4, cărbune activ, TiO_2, ThO_2
	Anhidridă acetică, din acid acetic	Fosfații metalelor din grupele I și II
	Acetonă, din acid acetic	Al_2O_3, MnO_2, ThO_2, CaO+MgO, acetați de calciu și de bariu
	Eter etilic, din alcool *)	Acizi sulfonici aromatici, H_2SO_4
Descompunerea hidrocarburilor	Cracarea produselor petroliere	Silicați de aluminiu, $AlCl_3$ etc., Ni, Co
	Hidrogen, din metan	
Aromatizare	Diferite hidrocarburi aromatice, din hidrocarburi parafinice	Cr_2O_3, V_2O_5, Pt pe suport de cărbune, Al_2O_3
Izomerizare	Izobutan și alte hidrocarburi cu catenă ramificată	Silicați de aluminiu, $AlCl_3$
Polimerizare	Cauciuc, din butadienă	Na
	Uleiuri lubrifiante și benzină, din etilenă	Al_2O_3, BF_3, H_2SO_4, H_3PO_4, Co pe suport de cărbune, Ni etc.

*) Degajarea de apă are loc și la condensare.

(Urmare la tabela 4)

Tipul reacției chimice	Produsele finite obținute	Catalizatorii principali
Polimerizare	Produse de polimerizare a olefinelor și a altor hidrocarburi	BF_3
Condensare	Rășini fenolformaldehidice (bachelite)	Acizi, baze, baze cu azot, NH_3
Alchilare	Izooctan (alchilarea izoparafinei cu olefine) Diferite produse de alchilare	H_2SO_4, H_3PO_4, HF, $AlCl_3$ Silicați de aluminiu, $AlCl_3$
Cataliza negativă	Stabilizarea apei oxigenate Stabilizarea (amestecarea cu antioxidanți) cauciucului sintetic	Acetofenitidină, H_3PO_4 Fenoli, fenil-β-naftil-amină etc.

Pe măsura studierii proprietăților catalitice ale elementelor și ale combinațiilor lor și pe măsura dezvoltării industriei chimice, are loc o înlocuire a catalizatorilor, datorită cerințelor crescinde impuse stabilității și eficacității lor, cum și datorită necesității de a extinde bazele de materii prime și de a ieftini fabricarea lor. Astfel, la sfîrșitul secolului al XIX-lea — începutul secolului al XX-lea s-au utilizat pe larg platina și paladiul, care în ultimii 20—30 ani au fost înlocuiți cu catalizatori de fier, de vanadiu, nichel, cobalt, iar în ultimii ani cu catalizatori de crom, de aluminiu, de silicați de aluminiu și alții.

Anterior, cei mai răspîndiți catalizatori solizi erau metalele, care au fost înlocuite, în multe procese, cu oxizi metalici. Ulterior, într-o serie de procese de fabricație au început să se folosească combinațiile sulfurate, clorurate, cu bor, cum și acizi (sulfuric, fosforic, fluorhidric etc.) săruri (vanadați, cromiți, manganiți etc.) și unele combinații organice. Există catalizatori care se pot utiliza pentru mai multe procese chimice. Din acest punct de vedere, prezintă interes elementele grupei VIII din sistemul periodic a lui Mendeleev. Atît fierul, nichelul și cobaltul, cît și platina și paladiul sînt catalizatori pentru diferite procese chimice ca: oxidare, hidrogenare, dehidrogenare, unele sinteze etc. Pentru multe procese de sinteză organică se folosesc drept catalizatori ioni de hidrogen și halogenuri de aluminiu.

Drept catalizatori cu acțiune limitată specifică se pot utiliza, de exemplu, sărurile mercurului în reacțiile Kucerov (prepararea acetaldehidei prin hidratarea acetilenei), sodiul metalic în procesul de polimerizare a divinilului la fabricarea cauciucului sintetic după metoda Lebedev.

În industria chimică se utilizează pe scară largă catalizatori micști, adică amestecuri de diferiți catalizatori, a căror eficacitate este mai mare decît suma eficacității componenților. De exemplu, pentru oxidarea oxidului de carbon în bioxid de carbon se utilizează un catalizator care constă din bioxid de mangan și oxid de cupru (goncalit); pentru hidrogenarea grăsimilor se utilizează un aliaj special de Ni-Cu. În multe cazuri, pentru mărirea

eficacității catalizatorului principal este suficient să i se adauge o cantitate foarte mică de promotori sau activatori (substanțe care, adăugate în cantitate mică măresc activitatea catalizatorului). Activatori sau promotori pentru catalizatorii de fier, utilizați la sinteza amoniacului, sînt oxizii de aluminiu și de potasiu. Majoritatea catalizatorilor din industrie conțin promotori și au o compoziție complexă.

În unele procese tehnologice se utilizează pe rînd doi sau mai mulți catalizatori, pentru a folosi un catalizator mai activ la un stadiu care decurge mai lent (de obicei la sfîrșitul procesului).

Cataliza omogenă, utilizată, anterior, mult mai rar decît cataliza eterogenă, a început să se extindă, în ultimii ani, în domeniul sintezelor organice, în special în procesele de polimerizare în care se utilizează pe larg acidul fluorhidric și combinațiile volatile ale borului.

În ce privește catalizatorii solizi utilizați în industrie, în afară de faptul că trebuie să fie activi, ușor accesibili și să poată fi fabricați în mod economic, trebuie să prezinte o serie de caracteristici fizice, pentru a putea fi folosiți în aparatele de contact. Ei trebuie să aibă rezistență mecanică suficientă, stabilitate termică (să nu se aglomereze la încălzire, să nu se descompună), să nu se pulverizeze etc. Majoritatea catalizatorilor pulverulenți din industrie se granulează, adică li se dă o formă anumită, de grăunțe sau de granule, și o mărime anumită. Pentru a da rezistență granulelor, substanțele în stare pulverulentă se presează sau se plastifiază, apoi masa obținută se macină și se usucă; uneori, se adaugă lianți.

În unele procese tehnologice se utilizează, cu mare succes, catalizatori în stare de pulbere. De exemplu, la hidrogenarea uleiurilor, nichelul se dispersează în ulei. Un alt exemplu este catalizatorul pulverulent introdus în stare de suspensie, în curentul de vapori, la cracarea catalitică a hidrocarburilor din țiței.

În unele procese de fabricație catalizatorii metalici se utilizează sub formă de site sau de foițe (de exemplu, la oxidarea amoniacului).

În ultimii ani, datorită faptului că s-a stabilit marea importanță a condițiilor fizico-chimice optime pentru decurgerea în bune condiții a reacțiilor catalitice, se acordă o mare atenție construcției aparatelor de contact cu regimuri aerodinamice și termice corespunzătoare, cum și problemei modului de așezare a catalizatorilor în ele.

În ultimul timp, la construirea aparatelor de contact a început să se aplice teoria similitudinii și regula modelării, în analogie cu procesele mecanice și termice.

Catalizatorul poate să se găsească nu numai într-un anumit loc (cum se întîmplă la majoritatea proceselor de fabricație), ci el poate să se deplaseze pe o bandă, sau să se găsească în masa de reacție, sau în fluxul ei, sub formă fin dispersată, în stare de suspensie.

La efectuarea unui proces catalitic în aparatură industrială, are importanță foarte mare realizarea justă a etapelor fizice ale procesului: admisia reactanților pe suprafața catalizatorului, difuziunea lor în interiorul catalizatorilor, evacuarea produselor de reacție și transferul de căldură (în special degajarea de căldură, în cazul unei reacții exotermice). În caz că aceste etape fizice decurg încet, sau în caz că reacția catalitică decurge foarte repede, viteza totală a întregului proces tehnologic poate fi determinată de condițiile fizice. În acest caz, numai creșterea activității catalizatorului nu dă efectul dorit. Pentru intensificarea unui astfel de proces de fabricație,

trebuie să se creeze condiții care sînt favorabile accelerării etapelor fizice ale procesului (de exemplu, difuziunea), printr-o amestecare mai bună a reactanților, prin folosirea presiunii, prin evacuarea căldurii etc.

Utilizarea descărcărilor electrice, a energiei luminoase (acțiunea fotochimică), expunerea la raze X, ca factori care accelerează diferitele reacții, nu au obținut pînă în prezent o răspîndire largă, cu toate că în unele procese de fabricație se utilizează deja descărcările electrice și accelerarea fotochimică a reacțiilor cu ajutorul razelor ultraviolete. Aceste procedee vor fi introduse în viitorul apropiat în special în procesele de fabricație la care consumul de energie, în cazul utilizării acestor metode de accelerare, nu este mare.

Suprafața de contact a reactanților

Mărimea suprafeței de contact a reactanților și difuziunea influențează foarte mult viteza proceselor eterogene.

La procesele eterogene, mărimea suprafeței de contact a reactanților joacă, în principiu, același rol ca și concentrația acestora, în cazul proceselor omogene. Acestea din urmă pot fi considerate ca procese la care suprafața de contact a reactanților a atins limita superioară. Desigur că dacă reactanții se află în diferite faze, vor reacționa numai acele molecule care se găsesc la un moment dat în straturile superficiale ale fazelor care reacționează. Prin urmare, mărimea suprafeței va exercita o influență hotărîtoare asupra vitezei de reacție; cu cît ea este mai mare, cu atît reacția decurge mai repede. In aceasta constă legea de bază a vitezei unui proces eterogen.

Viteza unui proces eterogen este proporțională cu suprafața specifică de contact a fazelor:

$$v = kS$$

în care:

v este viteza;
S — mărimea suprafeței specifice;
k — un coeficient de proporționalitate.

Suprafața specifică este raportul dintre suprafața absolută și unitatea de masă sau de volum a fazei care conține substanțe ce reacționează. In cursul reacției, suprafața specifică de contact a fazelor variază continuu, așa că legea menționată se referă la condiții determinate: concentrație constantă, temperatură constantă etc.

Dacă în cazul proceselor omogene este greu să se realizeze reacții de un ordin mai mare decît III, în cazul proceselor eterogene este și mai dificil, din punct de vedere tehnic, să se realizeze reacții de un ordin mai mare decît II.

Tehnologia utilizează diferite metode de mărire a suprafeței specifice de contact a reactanților: a) mărunțirea și măcinarea corpurilor solide; b) pulverizarea lichidelor; c) dispersarea gazelor în bule mici, în special prin barbotare într-un lichid *) etc. Tehnica modernă folosește metode foarte variate de mărunțire și de măcinare a materiei prime și a combustibililor pînă la starea de pulbere, de coloid, de ceață sau altă stare similară. Pentru pulve-

*) Adeseori, absorbția gazului prin barbotare într-un lichid se face mult mai repede decît absorbția de către suprafața lichidului.

rizarea lichidelor se utilizează injectoare, discuri rotative, centrifuge și alte aparate.

În majoritatea cazurilor, pentru accelerarea proceselor eterogene la care iau parte gaze sau lichide, este suficient de a mări suprafața unuia dintre reactanți. Astfel, în cazul reacției unui lichid cu un gaz, este suficient a pulveriza numai lichidul în mediul gazos sau, dimpotrivă, numai gazul în mediul lichid. Numai în cazul reacțiilor dintre solide, trebuie să se fărîmițeze toți reactanții.

În unele cazuri, pentru a evita pulverizarea reactanților, ei se presează (brichetează), se aglomerează la o temperatură înaltă, sau se granulează cu ajutorul unor lianți sau prin alte metode. Aceste procese se utilizează, în mare parte, înaintea proceselor termice (topire, sublimare etc.). Cu toate că suprafața specifică se micșorează prin presare sau aglomerare, amestecarea mai uniformă a reactanților, la topirea ulterioară a amestecului, favorizează, în cele din urmă, decurgerea procesului.

Afară de mărunțirea reactanților, suprafața de contact a gazelor și a lichidelor poate fi mărită și pe altă cale și anume prin umplerea reactoarelor cu materiale inerte, de umplutură, sub formă de cilindrii, cu piatră, cu bucăți de cocs (în turnuri și scrubere) sau prin amenajarea de rafturi, de șicane sau de alte dispozitive, care măresc suprafața de contact (în camere, turnuri).

În procesele de îmbogățire a minereurilor naturale și în unele operații de preparare a materiei prime și de prelucrare tehnologică a ei prin spălare, decantare etc., se efectuează eliberarea suprafeței de reacție a particulelor solide de materie primă de substanțele străine sau de peliculele care le acoperă în multe cazuri. Trebuie să se sublinieze că, în cazul unei astfel de prelucrări a materiei prime, crește totodată și conținutul ei în reactanți (are loc o îmbogățire).

Suprafața de reacție a corpurilor solide este, de obicei, mai mare decît suprafața aparentă a bucăților sau a particulelor; suprafața de reacție cuprinde și suprafața porilor, a adînciturilor și a proeminențelor microscopice, suprafețe care depășesc, adeseori, suprafața aparentă *).

Mărirea suprafeței specifice a reactanților este numai o rezolvare parțială a problemei cu privire la suprafața lor de contact; o foarte mare influență are dezvoltarea *dinamică sau reînoirea suprafeței,* care, în limita posibilităților, trebuie să se producă continuu, în decursul întregului proces de interacțiune a reactanților.

La majoritatea proceselor eterogene, produsele de reacție care se formează în prima perioadă, la limita dintre faze, pot frîna decurgerea ulte-

---

*) În tehnică, suprafața picăturilor de lichid și a bulelor de gaz poate fi determinată cu o precizie suficientă, cu ajutorul formulelor geometrice ale sferei. Suprafața particulelor solide, care în majoritatea cazurilor au o formă geometrică neregulată și sînt poroase, în tehnică se determină aproximativ, utilizînd regula geometrică conform căreia suprafața corpurilor se modifică, prin mărunțirea lor, invers proporțional cu diametrul mediu al particulei. Deoarece porozitatea nu se ia în considerare în acest caz, acest calcul are numai o importanță relativă și aproximativă, el fiind cu atît mai precis, cu cît materialul este mai puțin poros, cu cît gradul de măcinare a materialului este mai mare și mai omogen. Porozitatea poate fi determinată pe cale experimentală, prin cîteva metode.

La determinarea diametrului particulelor solide, în tehnică se utilizează, cel mai mult, analiza granulometrică, adică cernarea pulberilor prin grătare sau site, prin flotație etc.

rioară a procesului, pot împiedica accesul unei cantități proaspete de reactanți. Din această cauză, evacuarea continuă a produselor de reacție (pentru dezvelirea suprafeței de contact și pentru accelerarea intrării în reacție a unor noi molecule de reactant) în multe cazuri dă un efect foarte mare, mărind suprafața de contact dintre reactanți. În aceasta constă principiul reînoirii sau dezvoltării dinamice a suprafeței. Exemple sugestive sînt procesele de descompunere sau cele de dizolvare a particulelor unui corp solid într-un lichid. De exemplu, dacă fosfatul de calciu măcinat se descompune cu acid sulfuric, în scopul obținerii acidului fosforic, crusta sau peliculele de ghips, care se formează pe suprafața particulelor de fosfat de calciu, pot frîna difuziunea (pătrunderea ulterioară) a acidului sulfuric în interiorul granulelor de fosfat. În cazul unei amestecări continue și intense a reactanților, crustele și peliculele sînt distruse, accesul porțiunii proaspete este ușurat și procesul de descompunere a fosfatului de calciu este mult accelerat.

Nu numai crustele solide sau peliculele pot împiedica decurgerea ulterioară a reacției, ci și soluțiile saturate, care se formează la limita de separare dintre faze, a căror evacuare de la suprafața de contact a reactanților accelerează, de asemenea, procesul ulterior (de exemplu, amestecarea zahărului în pahar).

Dezvoltarea dinamică a suprafeței are importanță și pentru reacțiile dintre reactanții gazoși și solizi, de exemplu la saturarea varului cu clor, pentru obținerea clorurii de var, la prăjirea piritei, pentru obținerea bioxidului de sulf. Din cauza difuziunii foarte dificile, reacțiile dintre corpurile solide decurg atît de încet, chiar în cazul amestecării reactanților, încît ele sînt folosite relativ rar în tehnică. Astfel, la obținerea metalelor și a sticlei, bazate pe procese termice, de cele mai dese ori șarja se topește, adică reacțiile au loc în fază lichidă.

Amestecarea sau deplasarea continuă a reactanților, unul față de celălalt, are o importanță foarte mare și din cauză că, în acest mod, crește numărul de ciocniri, în unitatea de timp, a moleculelor substanțelor care reacționează.

Prin urmare, majoritatea proceselor eterogene (în special S—L și G—S) pot fi considerate ca fiind compuse din trei etape:

1) apropierea reactantului de suprafața de contact a fazelor, sau difuziunea;

2) reacția însăși dintre reactanți;

3) ieșirea produselor de reacție din zona de contact a reactanților.

Dat fiind că viteza unui proces complex este determinată de etapa cea mai lentă, viteza unui proces eterogen este determinată, adeseori, de viteza de difuziune, deoarece acest proces, în majoritatea cazurilor, decurge cel mai încet.

Viteza de difuziune este direct proporțională cu suprafața de contact a reactanților și cu diferența dintre concentrațiile componenților care reacționează la limitele stratului prin care difuzează și este invers proporțională cu grosimea stratului superficial.

În forma ei generală, această lege (cunoscută în literatură sub denumirea de legea lui Fick) se exprimă prin următoarea ecuație:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D \cdot S\ (C_1 - C_2)}{l}$$

în care:

D este coeficientul de difuziune;

S — suprafața de contact a reactanților;

C_1 — concentrația reactantului în stratul superficial (concentrația de saturare);
C_2 — concentrația reactantului în toată masa fazei care reacționează;
l — grosimea stratului de difuziune.

Prin urmare, forța motrice a difuziunii este determinată de gradientul concentrației $\frac{C_1-C_2}{l}$. Coeficientul de difuziune D este exprimat prin cantitatea de substanță care difuzează în unitatea de timp prin 1 cm², în cazul unei diferențe de concentrație egală cu unitatea.

Legea difuziunii se aplică la procesele de dizolvare, de descompunere, de adsorbție etc.

Bineînțeles, amestecarea reactanților are cea mai mare importanță în cazurile cînd difuziunea este încetinită de formarea unor produse de reacție solide sau greu de îndepărtat, ea avînd cea mai mică importanță în cazul cînd difuziunea decurge repede, datorită ușurinței de îndepărtare a produselor de reacție lichide sau gazoase, din stratul superficial.

În unele aparate cu funcționare continuă, deplasarea reactanților sau deplasarea numai unui singur reactant (în special în cazul proceselor în contracurent) poate să asigure o „reînnoire" suficientă a suprafeței; de cele mai multe ori, aparatura este prevăzută cu dispozitive de transport și de amestecare, care sînt întrunite, în multe cazuri in aceeași construcție (de exemplu, agitatoarele cu transportor elicoidal din industria sărurilor. În unele aparate, viteza proceselor se mărește prin combinarea acestor două principii, adică, în același timp se mărește și se „reînnoiește" suprafața de contact a maselor care reacționează. Astfel, in ultimul timp au început să se utilizeze morile cu bile, în care, o dată cu măcinarea în mediu lichid, are loc și dizolvarea substanței solide, prin introducerea unui solvent în fază lichidă.

Reînnoirea suprafeței favorizează creșterea vitezei și a traiectoriei de mișcare a reactanților, în special în cazul transformării curentului laminar, ordonat, staționar (în jeturi paralele), în curent turbulent, dezordonat, nestaționar (turbionar), cum și prin crearea unei traiectorii frînte a reactanților. În ultimii ani se aplică cu succes reacțiile în stare de suspensie, de exemplu, gazificarea combustibilului solid în „strat în fierbere aparentă", prăjirea minereurilor de sulf pulverulente.

În unele procese, „reînnoirea" suprafeței este favorizată de curenții de convecție provocați de variațiile de temperatură în urma efectelor termice ale reacției, cum și de variațiile greutății specifice a diferitelor particule ale masei reactante în mișcare.

Viteza de deplasare a reactanților unul față de celălalt este invers proporțională cu durata lor de contact. Conform datelor experimentale, grosimea stratului de difuziune este invers proporțională cu rădăcina pătrată a vitezei de deplasare relativă a reactanților, iar viteza de difuziune este direct proporțională cu rădăcina patrată a aceleeași viteze.

Gradientul concentrației $\frac{C_1-C_2}{l}$, în cazul proceselor rapide de descompunere a unor substanțe solide cu ajutorul unor lichide, sub o amestecare bună, va fi egal, în fiecare moment, cu conținutul de reactant în fază lichidă. În acest caz, cantitatea acestui reactant la suprafața fazei solide se va apropia de o valoare infinit mică, care poate fi neglijată.

Legea difuziunii se aplică la procesele de cristalizare sau de precipitare

a substanțelor solide din soluții. În acest caz, C_1 este concentrația medie a soluției suprasaturate, din care precipită faza solidă, iar C_2 este concentrația soluției saturate, la suprafața particulelor solide. Legile difuziunii pot fi, însă, aplicate numai în perioada de creștere a cristalelor; ele nu pot fi aplicate în perioada de formare a cristalelor, deoarece, în cazul unei formări rapide a cristalelor (în cazul unei suprasaturări mari a sistemului), numărul mare de germeni este repartizat în toată masa fazei lichide, din care cauză calculul devine mai dificil și rezultatul diferă mult de realitate.

Legile difuziunii se aplică la determinarea vitezei proceselor de evaporare a unui lichid la suprafața căruia există un strat de vapori saturați, cum și ale acelora de condensare a unui lichid ale cărui picături conțin, la suprafață, vapori saturați. Legile difuziunii pot fi aplicate, de asemenea, la procesele electrodice ale electrolizei și la o serie de alte procese.

Pentru procesele în care la suprafața de contact a fazelor există o stare de echilibru și la care difuziunea are loc în ambele faze, calculele vitezei de difuziune sînt, bineînțeles, mai complicate.

Starea de echilibru la suprafața de contact a fazelor se realizează atunci cînd viteza de difuziune în ambele faze este egală. Din această cauză, ecuația vitezei de difuziune ia forma:

$$\frac{dx}{dt} = D_1 \cdot S\frac{C_1 - C_2}{l_1} = D_2 \cdot S\frac{C_3 - C_4}{l_2}$$

în care

C_1 și C_3 sînt concentrațiile medii ale reactanților în ambele faze;
C_2 și C_4 — concentrațiile acelorași reactanți în straturile superficiale;
D_1 este coeficientul de difuziune în prima fază;
D_2 — coeficientul de difuziune în a doua fază;
l_1 — grosimea stratului de difuziune în prima fază;
l_2 — grosimea stratului de difuziune în a doua fază.

La calcularea proceselor de absorbție a gazelor de către lichide, sau a proceselor de extracție, la care pot fi aplicate legea lui Henry și legea repartiției, concentrația componentului din faza în care trece reactantul trebuie înmulțită cu coeficientul de repartiție. În astfel de procese, viteza de difuziune poate fi exprimată, cu un grad suficient de aproximație, prin diferența dintre concentrațiile medii ale reactanților în diferitele faze.

Trebuie menționat că difuziunea joacă un rol mare la evacuarea produselor de reacție și în procesele de transmitere a căldurii prin conductibilitate termică. Ecuațiile matematice care redau procesele de difuziune și de transmitere a căldurii sînt foarte asemănătoare.

Bineînțeles, la procesele eterogene variația temperaturii și a altor condiții, care determină viteza de reacție, poate intensifica sau micșora influența mărimii suprafeței de contact a reactanților și a vitezei de difuziune. O dată cu variația temperaturii, variază și viteza de deplasare a moleculelor; în masa de reacție se crează curenți de convecție, echilibrul dintre reactanți se deplasează și viscozitatea mediului se modifică. Viteza de deplasare a moleculelor este proporțională cu rădăcina pătrată a temperaturii absolute ($v = k\sqrt{T}$). Prin urmare, influența acestui factor asupra difuziunii este, relativ, mică. Pentru difuziunea în gaze, $D = kT^n$, în care n variază de cele mai deseori între 1,5 și 2.

3. DESPRE CALCULE TERMOCHIMICE ȘI ELECTROCHIMICE

Drept completare a celor expuse mai sus, trebuie făcute cîteva observații asupra utilizării legilor și a constantelor termochimice și electrochimice în calculele tehnologice.

Cum se știe, legea lui Hess *) permite să se determine nu numai căldurile totale ale reacțiilor, ci și căldurile etapelor intermediare, în care caz ecuațiile termochimice se rezolvă ca ecuații algebrice. In tehnologie, aceste legi se folosesc pe larg în cazurile cînd căldura de reacție nu poate fi determinată direct pe cale experimentală. Prin urmare, efectele termice ale unor reacții chimice foarte complexe pot fi calculate, în multe cazuri.

Odată cu determinările căldurilor de formare a combinațiilor chimice, în calculele tehnice trebuie să se stabilească, de asemenea, efectele termice ale transformărilor fizice — ale proceselor de dizolvare, de topire, de evaporare etc. — pe baza formulelor și a diagramelor corespunzătoare. Este necesar să se menționeze că legea lui Kirchhoff, care stabilește relația dintre efectul termic și temperatură, este aplicabilă nu numai la procesele chimice, ci și la cele fizice.

Din nefericire, o serie de alte legi termochimice, care ușurează mult determinarea căldurilor de formare a diferitelor grupe de combinații, a căldurilor de dizolvare, topire etc., se utilizează foarte rar în calculele tehnologice.

Materialul experimental imens care se găsește în literatură, referitor la efectele termice ale diferitelor reacții chimice, necesită o examinare critică. Numeroase date obținute de diferiți cercetători nu corespund între ele, datorită purității și omogenității insuficiente a reactanților inițiali, cum și datorită faptului că determinarea căldurilor a fost făcută în mod indirect. Cu totul neprecise sînt caracteristicile termochimice obținute prin calcul.

De exemplu, determinarea prin calcul a puterii calorifice a combustibililor, în raport cu compoziția elementară, se efectuează în prezent foarte rar, deoarece analiza elementară este mai puțin precisă și durează mai mult decît arderea combustibilului în bomba calorimetrică. Afară de aceasta, determinarea prin calcul dă uneori erori importante, deoarece pînă în prezent nu există o metodă sigură de determinare a conținutului de oxigen în combustibil, acesta calculîndu-se de obicei prin diferență; pe de altă parte, unele elemente pot intra în compoziția diferitelor combinații (de exemplu, sulful intră atît în compoziția substanțelor organice cît și în a celor anorganice, cum ar fi pirita, ghipsul etc., în timp ce analiza elementară dă numai cantitatea totală de sulf).

Temperaturile teoretice de combustie ale combinațiilor chimice și ale amestecurilor se calculează cu cunoscuta formulă calorimetrică

$$Q = M \cdot C \cdot t$$

în care:

- Q este căldura produselor de ardere, în cal;
- M — cantitatea de produse de ardere, în mol;
- C — căldura molară medie a produselor de ardere, între 0° și t °C, în cal/mol · grad;
- t — temperatura teoretică de ardere, în °C.

In practică se întîlnesc adeseori o serie de dificultăți, deoarece, o dată cu modificarea compoziției produselor de ardere, se modifică și căldura lor specifică; afară de aceasta, este greu să se țină seamă de gradul de disociere

---

*) Conform legii lui Hess (1840) efectul termic al unui proces chimic depinde numai de stările inițială și finală a reactanților și nu de etapele intermediare ale procesului.

a produselor, care poate fi foarte mare la temperaturi înalte. Din această cauză, la temperaturi pînă la 1 500—1 600 °C se utilizează o formulă calorimetrică modificată, în care, în locul căldurii specifice a produselor de ardere, intră valorile căldurilor specifice ale componenților acestor produse:

$$Q = M_1C_1t + M_2C_2t + M_3C_3t.$$

Pentru această formulă, valorile (cu excepția temperaturii căutate) pot fi luate din literatura de specialitate *); se pot folosi, de asemenea, datele asupra conținutului caloric molar al componenților produselor de ardere (pentru multe din ele există tabele).

Legile electrochimice constituie baza fizico-chimică a calculelor proceselor electrochimice. Aceste legi se utilizează nu numai la calcularea tensiunii, intensității, densității și puterii curentului, lungimii secțiunii și materialului conductoarelor, etc., în procesele de electroliză, electrosinteză și galvanostegie, ci și la cercetarea multor procese superficiale și de coroziune, cum și la calcularea elementelor galvanice și a acumulatoarelor. În tehnologia proceselor electrochimice se utilizează pe larg legile lui Faraday, Joule, Ohm, Hess și Kirchhoff cum și formula aproximativă pentru determinarea forței electromotrice a procesului.

Trebuie avut în vedere că metoda utilizată de obicei în practică pentru determinarea tensiunii minime a curentului la electroliză (sau tensiunea de descompunere), după datele termochimice, nu este perfect de justă și de precisă, deoarece o parte a energiei sistemului chimic, capabilă de a trece în energie electrică, nu este echivalentă cu efectul termic al reacției. Metode mai juste și mai precise de calcul al tensiunii de descompunere și al forței electromotrice, în raport cu potențialul de electrod al elementului galvanic, se utilizează foarte rar în practică, datorită complexității lor.

*

* *

Exemple de aplicare a legilor, enumerate mai sus, la calculele proceselor și aparatelor tehnologice sînt expuse în lucrările speciale de chimie tehnologică; în cartea de față sînt date unele exemple, la capitolele care tratează unele procese de fabricație.

Indicînd aici condițiile și domeniile de aplicare ale principalelor legi fizico-chimice, s-a avut în vedere, totodată, sublinierea marei lor importanțe practice pentru stabilirea regimului optim al procesului tehnologic și pentru calculele materialelor, cum și a celor energetice și cinetice. În mod intenționat, ne-am limitat la menționarea celor mai importante și mai larg aplicate legi, care determină randamentele, vitezele și condițiile principale fizico-chimice ale proceselor și, prin urmare, dimensiunile și capacitatea de producție a aparaturii.

Bineînțeles că domeniile de aplicare ale chimiei fizice în tehnologie sînt foarte variate și nelimitate. Totuși, în fiecare caz în parte, trebuie să se examineze în mod critic problema aplicării unei legi sau a unui principiu al chimiei fizice la procesul tehnologic dat. Trebuie să se determine limitele de aplicare, cum și gradul de siguranță și de precizie a legilor și a constantelor corespunzătoare, ținînd seamă de numărul mare al abaterilor care se întîlnesc în practică și de precizia insuficientă a multor indici numerici, formule

---

*) v. „Constantele termice ale substanțelor anorganice" întocmite de *E. V. Brițke, A. F. Kapustinski* și alții, Ed. Acad. de Științe a U.R.S.S., 1949.

și ecuații. Abilitatea cu care se aplică în tehnologie legile și datele fizico-chimice deschide posibilități largi nu numai pentru raționalizarea și intensificarea producției, ci și pentru crearea unor procese tehnologice noi, mai perfecționate.

BIBLIOGRAFIE

1. *A. V. Rakovski,* Introducere în chimia fizică, Redacția principală de literatură chimică, 1938.
2. *A. I. Brodski,* Chimia fizică, Vol. I și II, Goshimizdat, 1948.
3. *V. A. Kireev,* Curs de chimie fizică, Editura Tehnică, 1954.
4. *M. H. Karapetianț,* Termodinamica chimică, Editura Tehnică, 1953.
5. *I. A. Kablukov,* Legea fazelor aplicată la soluții saturate de săruri, GONTI, 1938.
6. *A. E. Makovețki* și *K. N. Șabalin,* Tehnologie chimică generală, partea I. Principiile generale ale tehnologiei chimice. (Noțiuni fundamentale asupra procedeelor de realizare a proceselor tehnologice și de calcul al aparatelor corespunzătoare). Editura tehnico-științifică de stat pentru literatura chimică, 1930.
7. *S. D. Beskov,* Calcule tehno-chimice, Editura Tehnică, 1953.
8. *S. A. Pletenev* și *S. I. Sklearenko,* Culegere de exemple și de probleme de chimie fizică, ONTI, 1939.
9. *Howgan O. A.* și *Wattson C. M.,* Calcule fizico-chimice în tehnică. Traducere, redactată și completată de P. A. Semenov, Goshimizdat, 1941.
10. *V. I. Anosov* și *S. A. Pogodin,* Elementele analizei fizico-chimice, Ed. Acad. de Științe a U.R.S.S., 1947.

CAPITOLUL IV

MATERII PRIME ŞI ENERGIE

1. CONSIDERAŢII GENERALE ASUPRA MATERIEI PRIME

Materia primă este unul din elementele principale ale oricărui proces tehnologic. Calitatea materiei prime, accesibilitatea ei, costul etc., determină intr-o măsură importantă indicii calitativi şi cantitativi ai producţiei industriale.

In industria socialistă, resursele de materie primă se utilizează sistematic şi in mod economic. Spre deosebire de utilizarea materiei prime in sistemul capitalist de producţie, tehnica socialistă pune problema unei utilizări cit mai complete şi complexe a materiei prime.

Din punct de vedere al provenienţei lor, se disting materii prime minerale, vegetale şi animale.

Cercetarea procedeelor de prelucrare a materiei prime minerale constituie obiectul tehnologiei produselor chimice de bază — acizii, bazele şi sărurile — tehnologia metalelor, a materialelor de construcţie şi a lianţilor, a sticlei, a elementelor rare şi, in parte, a combustibililor solizi.

Procedeele de prelucrare a materiei prime vegetale şi animale sint studiate de tehnologia produselor organice: alimentare, textile, de tăbăcărie, materii colorante organice, preparate farmaceutice, grăsimi, produse ale chimizării lemnului etc. Un mare număr de produse chimice se obţine, de asemenea, din combustibilii minerali (cărbuni, ţiţei, şisturi etc.).

Formele cele mai răspîndite ale materiei prime naturale lichide sint: apa, soluţiile saline, ţiţeiul; ale materiei prime gazoase: aerul, gazele naturale şi cele industriale. Cele mai răspîndite sint materiile prime solide, foarte variate din punct de vedere al compoziţiei şi al stării de fază. Substanţele minerale utile sint, in mare parte, sisteme complexe, polifazice. Neomogenitatea compoziţiei şi a structurii materiei prime din diferite zăcăminte (iar uneori şi din diferite porţiuni ale aceluiaşi zăcămînt), provoacă dificultăţi tehnice speciale la crearea unui regim tehnologic uniform de prelucrare a materiei prime minerale.

Noţiunea de „materie primă" variază în funcţie de nivelul tehnicii şi al economiei. In procesele de fabricaţie se introduc forme tot mai noi de materie primă, se lărgesc posibilităţile de utilizare a numeroaselor deşeuri şi semifabricate, se modifică considerabil cerinţele impuse calităţii materiei prime şi, uneori, deşeurile de altă dată devin astăzi o materie primă industrială valoroasă.

Istoria tehnicii cunoaşte multe exemple in care găsirea unor procedee de utilizare a deşeurilor de fabricaţie *) a modificat situaţia unor ramuri de

---

*) Intre care şi energia reziduală, în special cea termică.

industrie, ieftinind produsul şi lărgind domeniul lui de utilizare. Un exemplu edificator este utilizarea gazului de cocserie, care înainte servea drept combustibil, iar astăzi este considerat ca una dintre materiile prime de bază, foarte valoroase, pentru obţinerea a numeroase produse organice şi a altor produse necesare industriei apărării, medicinii şi agriculturii. Pînă aproape de anul 1860, sărurile de potasiu au fost considerate în Germania ca deşeu la obţinerea clorurii de sodiu din silvinit. Zgurile obţinute la topirea oţelului din fonte fosforoase s-au dovedit a fi îngrăşăminte de foarte bună calitate.

Cu privire la tendinţa utilizării maxime ca materie primă a diferitelor deşeuri de fabricaţie, Karl Marx a scris: „Orice progres al chimiei nu înmulţeşte numai numărul de materii utile şi modurile de întrebuinţare a celor deja cunoscute, extinzînd deci o dată cu creşterea capitalului şi sferele sale de investiţie; el mai învaţă cum excrementele procesului de producţie şi de consumaţie pot fi aruncate îndărăt în circuitul procesului de reproducţie, creînd deci material nou de capital, fără cheltuire prealabilă de capital" *).

În cazul unei tratări ştiinţifice, planice, a producţiei, nu trebuie să existe deşeuri industriale. Ele trebuie să fie utilizate în economia naţională.

Odată cu epuizarea minereurilor bogate, cum şi cu extinderea cerinţelor de materii prime şi cu dezvoltarea tehnicii, în locul minereurilor bogate apar sorturi mai sărace, uneori chiar din fostele deşeuri (halde miniere), pentru utilizarea cărora tehnica găseşte noi metode de prelucrare.

Există, însă, un număr mare de materii prime care, dat fiind nivelul actual al tehnicii, nu ar fi raţional să fie prelucrate, datorită conţinutului lor foarte redus în substanţă utilă, a conţinutului mare în impurităţi dăunătoare, a caracterului complex şi al preţului mare de cost al extracţiei etc. Se cunosc, de exemplu, încercări de a extrage aur din apa mării. Preţul de cost al acestei operaţii de extragere a aurului, al cărui conţinut în apa mării este infim, ar fi însă, la nivelul actual al tehnicii, atît de mare, încît, în momentul de faţă, acest proces nu ar fi economic.

Utilizarea la maxim a materiei prime şi a deşeurilor de fabricaţie este, fireşte, una din cerinţele principale pusă tehnologiei de către industria socialistă. Această sarcină se îmbină intim, iar în multe cazuri ea coincide cu o altă sarcină, trasată, de asemenea, ştiinţei şi tehnicii sovietice şi anume, elaborarea aşa-numitelor procedee de prelucrare complexă a materiei prime, care oferă posibilitatea de a valorifica în ciclul general de fabricaţie, pe cît posibil, toate elementele, cît de cît utile, ale materiei prime. Elaborarea metodelor de prelucrare complexă a materiei prime în industria socialistă a U.R.S.S. se face pe scară tot mai largă.

Exemple de valorificarea complexă a materiei prime în industria sovietică ar fi următoarele: prelucrarea carnalitului **) (obţinerea magneziului metalic, a îngrăşămintelor de potasiu, a bromului, a clorului, a elementelor rare, ca rubidiul şi cesiul, şi a unei serii de alte produse); prelucarea piritelor cuprifere (obţinerea sulfului, a acidului sulfuric, a oţelului, a cuprului şi a substanţelor conţinute ca impurităţi: trioxid de arsen, de seleniu, de aur etc.); distilarea huilelor (obţinerea a sute de produse valoroase, ca: gudroane, uleiuri, amoniac, materii colorante, preparate farmaceutice, explozivi etc.).

---

*) *Karl Marx,* Capitalul, Vol. I, Gospolitizdat, 1950, pag. 610—611, şi Ed. P.M.R. 1948, Vol. I. pag. 543.

**) Carnalitul este un mineral care are compoziţia $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$; el conţine, de obicei, diferite impurităţi, care se extrag la prelucrarea lui.

Unele produse finite, care se prelucrează în continuare, sînt numite adeseori materii prime, deși ar fi mai indicat numele de produse intermediare. În acest sens, o mare parte din producția industriei chimice de bază — acizii și bazele — sînt produse intermediare. Adeseori se numește materie primă acidul sulfuric utilizat la descompunerea sării comestibile, a fosfaților sau a fluorurii de calciu, folosite la fabricarea acizilor clorhidric, fosforic, fluorhidric etc. De asemenea, clorul, trioxidul de arsen etc., sînt materii prime sau produse intermediare, de exemplu, la fabricarea mijloacelor de combatere a dăunătorilor culturilor agricole.

Într-o serie de cazuri se utilizează o „materie primă secundară", adică un material care a fost utilizat o dată și care, din cauza uzurii în exploatare, a pierdut calitățile sale inițiale (integral sau parțial) și se readuce la prelucrare (de exemplu, retopirea metalelor neferoase, utilizarea vulcanizatelor uzate etc.).

O tendință caracteristică a industriei moderne este combinarea diferitelor întreprinderi industriale, situate pe același teren sau în aceeași regiune. Se obține, astfel, îmbinarea rațională și utilizarea diferitelor materii prime locale și energii într-o singură unitate economică organizată, denumită combinat. Date fiind distanțele uriașe care în U.R.S.S. separă multe surse de materii prime de regiunile de fabricație și de consum a produselor respective, problema valorificării materiei prime locale, adică a materiei prime disponibile în apropiere, în U.R.S.S. capătă o importanță deosebită. Vechiul sistem capitalist, de extracție barbară, din materia primă, numai a anumitor elemente, fără a ține seamă și fără a utiliza celelalte elemente utile, sistemul proceselor închise, izolate de industriile înrudite, este înlocuit în industria socialistă cu principiul valorificării maxime și complexe a materiei prime și a energiei — combinarea și cooperarea proceselor de fabricație — și apropierea, prin toate mijloacele, a întreprinderilor industriale de bazele de materii prime.

Firește că se acordă un interes din ce în ce mai mare materiei prime care se întîlnește cel mai des în scoarța pămîntului, în cantitățile cele mai mari, cu un conținut suficient de elemente utile și care are, pe cît posibil, o compoziție și proprietăți uniforme. Din acest motiv, se extinde din ce în ce mai mult prelucrarea nisipului, a argilei, pietrei de var, ghipsului etc., materiale foarte răspîndite în scoarța pămîntului, cum și a apei, a aerului, a gazelor naturale, a combustibililor minerali solizi și lichizi.

Totodată, în ultimii 20—30 ani s-a început prelucrarea industrială a unui număr mare de elemente rare, dispersate în scoarța pămîntului, elemente care se bucură de diferite proprietăți specifice, cum ar fi duritate extrem de mare, punct de topire înalt, rezistență la acțiunile chimice, radioactivitate, luminiscență etc.

Atunci cînd se urmărește soluționarea problemei de a se vedea în ce măsură materia primă corespunde cerințelor tehnologiei, este necesar să se studieze cu atenție, în parte, fiecare zăcămînt nou și fiecare fel nou de materie primă. Adeseori, procedee tehnologice cunoscute, încercate și raționale, se dovedesc a fi inaplicabile pentru a prelucra același fel de materie primă — care a fost, însă, extrasă într-o altă regiune — din cauza diferențelor de compoziție și de proprietăți.

În comparație cu materia primă vegetală și animală, o particularitate a materiei prime minerale este faptul că, în mod practic, ea nu se reîmprospătează (nu se reface). O deosebire esențială este, de asemenea, repartiția

cu totul diferită a acestei materii prime pe suprafața pămîntului: majoritatea zăcămintelor de minereuri este situată în anumite regiuni limitate, în timp ce majoritatea materiei prime vegetale și animale este răspîndită pe suprafața pămîntului pe scară relativ largă și pe suprafețe mari, limitate în special de condiții climatice, pedologice și de alte condiții istorico-naturale.

O particularitate a unui număr mare de materii prime vegetale și animale este caracterul sezonier al obținerii acestora, datorită perioadelor de vegetație, în timp ce marea majoritate a lucrărilor miniere (în special a celor subterane) legate de extracția minereurilor se face în cursul întregului an. Pînă în ultimul timp, materia primă animală se colecta și se utiliza în special în anumite anotimpuri ale anului și numai în parte în cursul întregului an. În condițiile economiei socialiste planice, există tendința de a lichida caracterul sezonier, asigurîndu-se o funcționare continuă și acestor întreprinderi.

Structura majorității materiilor prime vegetale și animale este amorfă — coloidă; în cursul depozitării, proprietățile acestor materii prime se modifică adeseori foarte mult. Unele feluri de materii prime minerale (cărbunele, pirita etc.) se modifică, de asemenea, în cursul depozitării, însă aceste modificări, care au loc datorită eroziunii, dizolvării, oxidării și altor procese, se produc mult mai încet și au, în mod practic, un rol mai mic. Din acest motiv, materia primă vegetală și animală trebuie depozitată, în multe cazuri, într-un mod special, în stare uscată, conservată sau bine ambalată, în timp ce majoritatea minereurilor (cu excepția sărurilor solubile și a rocilor autoinflamabile) poate fi depozitată timp îndelungat, fără măsuri speciale de precauție.

2. MATERIE PRIMĂ MINERALĂ

În momentul de față, mineralogia cunoaște circa 2 500 minerale diverse, care diferă între ele prin compoziția lor chimică, prin proprietățile fizice, prin forma cristalină, ca și prin alte caracteristici. Clasificarea actuală a mineralelor se sprijină, în special, pe compoziția lor chimică.

Conținutul în elemente chimice al scoarței pămîntului (adică al învelișului superficial al globului pămîntesc, pînă la o adîncime de 16 km), se exprimă, de obicei, în procente de greutate. Aceste valori (denumite de academicianul A. E. Fersman elementele lui Clark) au fost stabilite pe baza unui număr mare de analize complete a rocilor.

Se redau mai jos valorile conținutului mediu al diferitelor elemente în scoarța pămîntului, în procente de greutate (date din anul 1932).

Oxigen	49,13	Mangan	0,10
Siliciu	26,00	Fluor	0,08
Aluminiu	7,45	Bariu	0,05
Fier	4,20	Azot	0,04
Calciu	3,25	Stronțiu	0,035
Sodiu	2,40	Crom	0,030
Magneziu	2,35	Zirconiu	0,025
Potasiu	2,35	Vanadiu	0,020
Hidrogen	1,00	Nichel	0,020
Titan	0,61	Zinc	0,020
Carbon	0,35	Bor	0,010
Clor	0,20	Cupru	0,010
Fosfor	0,12	Rubidiu	0,008
Sulf	0,10	Celelalte elemente	0,04

Chimistul Clark a început calculele sale în anul 1899 și s-a ocupat de ele circa 40 ani, perfecționînd metodologia și controlînd cifrele prin diferite metode. La baza calculelor

lui Clark se găsea prelucrarea statistică a unui număr de 5 000—6 000 de analize de roci din diferite strate. Pe măsura acumulării de date noi, valorile lui Clark se corectează și se completează. In acest domeniu au adus o contribuţie importantă renumiţii geochimişti sovietici academicianul V. I. Vernadski, academicianul A. E. Fersman etc.

Cum se vede din datele de mai sus, 99,5% din scoarţa pămîntului este formată din 14 elemente chimice: oxigen, siliciu, aluminiu, fier, calciu, sodiu, magneziu, potasiu, hidrogen, titan, carbon, clor, fosfor şi sulf. Toate celelalte 86 de elemente reprezintă în total 0,5% (fig. 9). Dacă se consideră primele 25 de elemente, conţinutul lor total în scoarţa pămîntului este de 99,94%, cu alte cuvinte celelalte 75 de elemente constituie în total 0,06%. Din aceste ultime elemente, foarte puţin răspîndite, fac parte: plumbul, mercurul, bromul, iodul, arsenul etc., care sînt folosite pe scară relativ largă în economia naţională.

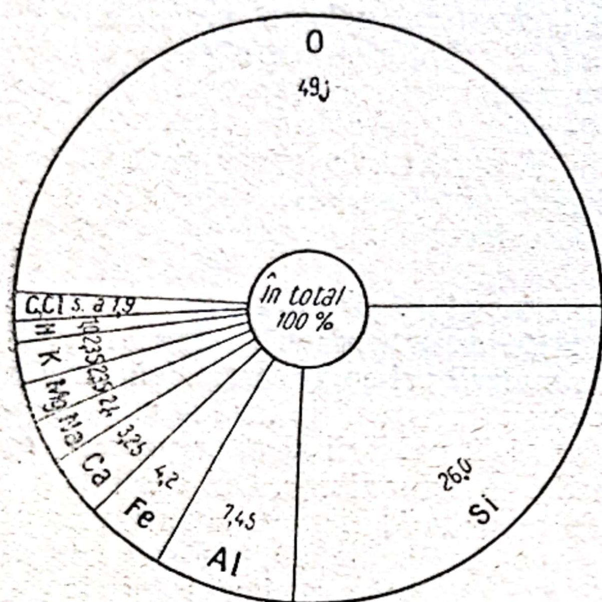


Fig. 9. Compoziţia medie a scoarţei pămîntului şi a oceanelor

D. I. Mendeleev a atras atenţia asupra faptului că elementele cu greutatea atomică mică sînt, în general, mai răspîndite decît elementele grele.

Legea de bază a geochimiei stabileşte variaţia gradului de răspîndire a elementului în funcţie de proprietăţile nucleului său atomic şi variaţia carac-

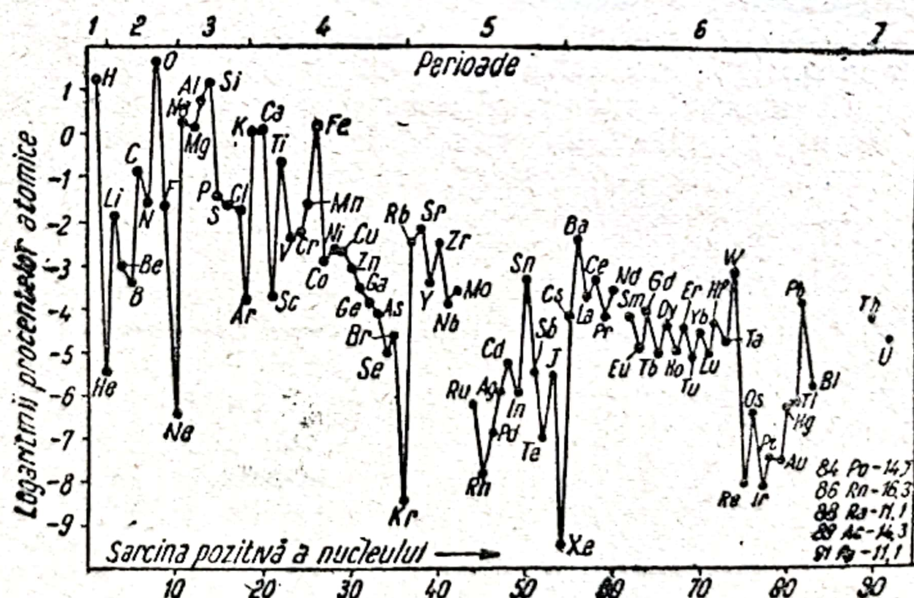


Fig. 10. Diagrama de răspîndire a elementelor chimice în scoarţa pămîntului

terului repartiţiei în funcţie de proprietăţile învelişului electronic exterior al atomului. Variaţia periodică a gradului de răspîndire în funcţie de numerele atomice ale elementelor este reprezentată în diagrama logaritmică din fig. 10. Linia în apropierea căreia se orientează curba gradului de răspîndire

este foarte asemănătoare cu curba defectului de masă a atomilor, adică a valorii energiei care este pusă în libertate la formarea nucleelor atomice. Maximele de pe curba gradului de răspîndire se repetă aproximativ din şase în şase elemente, sau după un număr de elemente care este multiplu de şase. O dată cu creşterea numerelor atomice ale elementelor, mărimea gradului lor de răspîndire în scoarţa pămîntului se modifică, în general, în acelaşi sens ca şi defectul de masă a atomilor.

Concepţiile noastre obişnuite despre gradul de răspîndire a elementelor nu corespund, în mare măsură, predominării menţionate mai sus în scoarţa pămîntului a unui număr mic de elemente, considerate de noi ca elemente rare. Astfel, zirconiul şi vanadiul sînt elemente conţinute în scoarţa pămîntului în cantităţi mult mai mari decît cuprul: cantitatea de titan din scoarţa pămîntului este de cinci-şase ori mai mare decît cantitatea de sulf şi de fosfor şi de două ori mai mare decît cantitatea de carbon. Cauza acestei lipse de concordanţă între concepţiile noastre şi datele chimiei scoarţei pămîntului constă în faptul că unele elemente sînt extrem de dispersate în limitele stratului scoarţei pămîntului accesibil extracţiei, în timp ce altele sînt concentrate sub formă de acumulări izolate. Zăcămintele de minereuri exploatate pe scară industrială sînt formate, în majoritatea cazurilor, din acumulări relativ rare de elemente sau de combinaţii ale acestora, care se află în apropiere de suprafaţa pămîntului şi sînt accesibile pentru exploatare.

Producţia mondială anuală de minereuri, raportată la elemente, se caracterizează prin datele aproximative ale academicianului Fersman (1928—1932) indicate în tabela 5.

Aceste date confirmă că scara utilizării industriale a unui număr mare de elemente este în dezacord cu răspîndirea lor în scoarţa pămîntului.

Tabela 5

Producţia mondială anuală de elemente chimice

Elementul	Producţia, *t*	Elementul	Producţia, *t*
Carbon	$1 \cdot 10^9$	Titan	$1{,}5 \cdot 10^4$
Siliciu *)	$1 \cdot 10^8$	Wolfram	$8 \cdot 10^3$
Fier	$9{,}3 \cdot 10^7$	Argint	$7{,}7\ 10^3$
Aluminiu *)	$2{,}1 \cdot 10^7$	Mercur	$5{,}7 \cdot 10^3$
Sodiu	$9{,}3 \cdot 10^6$	Brom *)	$5 \cdot 10^3$
Calciu *)	$6 \cdot 10^6$	Cadmiu	$2{,}6 \cdot 10^3$
Sulf	$2{,}5 \cdot 10^6$	Stronţiu	$2{,}5 \cdot 10^3$
Cupru	$1{,}9 \cdot 10^6$	Vanadiu	$1{,}5 \cdot 10^3$
Plumb	$1{,}8 \cdot 10^6$	Iod	$1{,}4 \cdot 10^3$
Potasiu	$1{,}7 \cdot 10^6$	Cobalt	$1{,}2 \cdot 10^3$
Mangan	$1{,}6 \cdot 10^6$	Aur	780
Fosfor	$1{,}5 \cdot 10^6$	Zirconiu	530
Zinc	$1{,}5 \cdot 10^6$	Bismut	500
Azot	$5 \cdot 10^5$	Pămînturi rare	480
Bariu	$3{,}8 \cdot 10^5$	Seleniu *)	160
Fluor	$2 \cdot 10^5$	Uraniu *)	120
Staniu	$1{,}9 \cdot 10^5$	Toriu	67
Crom	$1{,}7 \cdot 10^5$	Tantal	50
Nichel	$4{,}8\ 10^4$	Metale din grupa platinei	48
Arsen	$4{,}4 \cdot 10^4$	Telur *)	45
Stibiu	$3{,}2 \cdot 10^4$	Beriliu	25
Bor	$3 \cdot 10^4$	Radiu	10–15 g

* Datele se referă numai la producţia din S. U. A.

Dintre cele 100 de elemente descoperite, în momentul de față se utilizează, în măsură mai mare sau mai mică, 80—85 elemente, neținînd seamă de numărul mare de izotopi, a căror aplicare în știință și tehnică s-a dezvoltat continuu în ultimii ani. Deosebit de repede se extinde domeniul de utilizare a elementelor rare (fig. 11). Consumatorii principali ai acestor elemente sînt industriile diferitelor aliaje metalice, care se dezvoltă în mod impetuos. Aceste aliaje satisfac cele mai variate cerințe ale construcției moderne de mașini, ale electrotehnicii, transportului etc. Se dezvoltă mult utilizarea elementelor rare pentru fabricarea unui număr mare de săruri, de coloranți speciali, de amestecuri fluorescente, de substanțe radioactive, de reactivi, de preparate farmaceutice și de alte produse chimice „fine".

Cu timpul, un număr mare de „elemente rare" încetează de a mai fi rare, prin faptul că, o dată cu descoperirea de zăcăminte noi de materii prime și cu perfecționarea tehnologiei extracției și a prelucrării unui număr mare de minereuri conținînd elemente „rare", accesul la ele devine mai ușor și prețul lor scade mult. Acum cîteva decenii, se considera, de exemplu, că aluminiul și magneziul, obținute actualmente în cantități imense și al căror cost a scăzut foarte mult, sînt elemente rare și scumpe.

În momentul de față este larg răspîndit termenul de elemente „împrăștiate" care arată că, în scoarța pămîntului, concentrația acestora este foarte mică. Tehnologia acordă o atenție deosebită procedeelor de îmbogățire sau de concentrare a diferitelor materii prime rare și dispersate.

Evidența rezervelor de materii prime minerale

În cadrul planificării industriei este foarte important să se țină seama de disponibilul și de rezervele de perspectivă ale materiei prime respective.

În cursul ultimelor decenii, la congresele geologice internaționale, convocate în diferite țări *), s-au făcut adeseori încercări să se calculeze rezervele mondiale ale celor mai importante feluri de materii prime, ca minereuri de fier, cărbuni, țiței, pirite, fosfați etc. Datele publicate nu pot fi considerate, însă, suficient de sigure și complete.

După gradul în care au fost cercetate și, în consecință, după gradul de pregătire pentru extracție, rezervele de materii prime minerale se împart în trei categorii, notate cu literele A, B și C. Rezervele care fac parte din categoriile A și B sînt rezerve industriale, adică rezerve studiate și explorate în măsură suficientă pentru o exploatare practică. Rezervele din categoria C sînt geologice, adică rezerve de perspectivă. Categoria C determină proporțiile rezervelor în măsură prea puțin precisă, după un număr mic de lucrări de extracție sau, în general, fără lucrări de explorare minieră, ci numai pe baza ipotezelor geologice; din acest motiv, nu există, de obicei, date suficient de sigure privitoare la compoziția medie și la proprietățile materiei prime, cum și cu privire la caracteristicile tehnologice ale acestei categorii de rezerve. Prin urmare, pentru proiectarea, construirea și exploatarea întreprinderilor industriale, se iau în considerație rezervele de materii prime din

*) Prima sesiune a Congresului Geologic Internațional a avut loc în 1878 la Bologna, Italia. Ulterior, el a fost organizat în diferite țări, între care Rusia, la Leningrad (pe atunci Petersburg) în anul 1897 și la Moscova în anul 1937.

categoriile A și B; rezervele care fac parte din categoria C permit numai planificarea cercetărilor geologice viitoare.

Explorările geologice au ca obiectiv trecerea rezervelor din categorii inferioare în categorii superioare (adică din categoria C în categoria B, și din categoria B în categoria A).

Comitetul de stat al planificării al U.R.S.S. a stabilit următoarea clasificare a rezervelor de minereuri:

Categoria

A_1 Rezerve complet studiate, explorate și pregătite pentru extracție. Pot fi folosite pentru calculul lucrărilor legate de exploatarea industrială.

A_2 Zăcăminte complet explorate și studiate. Se utilizează la proiectarea și construcția sectorului minier al întreprinderilor.

B Rezerve justificate din punct de vedere geologic și explorate într-o măsură relativă. Condițiile tehnico-miniere de extracție a acestor rezerve sînt, în linii generale, determinate. Se utilizează la alcătuirea studiilor de proiectare a întreprinderilor miniere și ca bază pentru proiectarea construcțiilor capitale ale întreprinderilor industriale.

C_1 Rezervele stabilite pe baza studiilor geologice, după aflorimente și dezgoliri artificiale rare, sau pe bază de date geofizice, îmbinate cu structura geologică a zăcămintelor și cu cercetarea lor pentru orientare. Se utilizează pentru executarea explorărilor miniere detaliate și pentru planurile de perspectivă ale industriei.

C_2 Rezerve, care se referă la regiuni sau bazine întregi, calculate pe baza studiilor geologice, iar, pentru unele zăcăminte sau grupe, calculate pe baza previziunilor geologice. Se utilizează pentru planificarea de perspectivă a economiei naționale și pentru explorări miniere.

Pe lîngă evidența cantitativă a rezervelor de materii prime, industria este la fel de interesată și la determinarea calității materiei prime (a proprietăților fizice și chimice, a conținutului în elemente utile), cum și la stabilirea condițiilor în care se află minereul în scoarța pămîntului (adîncimea, proprietățile rocilor care îl acoperă, grosimea stratului etc.). De importanță excepțională sînt condițiile geografice, care sînt decisive pentru posibilitățile de transport (apropierea de căile de comunicație pe apă, de căi ferate sau de șosele), existența surselor de apă, de combustibil și a altor feluri de energii.

Importanța tuturor condițiilor enumerate mai sus este atît de mare, încît nici o întreprindere industrială nu poate fi proiectată în mod just, și organizarea ei nu se poate efectua în mod rațional, dacă nu se ține seama de aceste condiții. Există, de exemplu, zăcăminte bogate de minereuri de valoare și de calitate superioară, care în momentul de față nu pot fi exploatate rațional, din cauza adîncimii lor mari. Multe zăcăminte nu se exploatează datorită distanței mari de căile de comunicație; construirea în mod special a unor căi de comunicație costă de multe ori foarte scump, prin faptul că, datorită populației foarte rare a regiunii, drumurile nu pot fi utilizate în măsură suficientă, iar cheltuielile făcute pentru construirea lor nu se pot amortiza. In numeroase cazuri, transportul materiei prime depășește de cîteva ori costul extracției propriu zise a minereului. Se înțelege de la sine că, pe măsură ce timpul trece, aceste condiții se modifică.

In condițiile capitalismului, reglarea extracției și a prelucrării materiei prime și a combustibilului — printr-o legislație specială, prin politica de comerț, de transport și vamală — este o parte componentă a politicii militare și economice de asigurare a unor profituri maxime. In economia socialistă planică, aceste măsuri au drept scop dezvoltarea, prin toate mijloacele,

a forțelor productive ale țării, în interesul întregului popor, pentru satisfacerea necesităților materiale în neîncetată creștere a societății.

La organizarea întreprinderilor industriale sînt de mare folos hărțile geologice și petrografice *) ca și hărțile zăcămintelor de minereuri.

Pe hărțile geologice, suprafețele de aflorîment a rocilor diferite se reprezintă prin culori diferite sau prin hașuri, cu indicarea vîrstelor și, uneori, și a originii (sedimentare, eruptive). Vîrsta rocilor se stabilește, de cele mai multe ori, pe baza resturilor fosile de faună și de floră aparținînd unei anumite epoci, deși trebuie să se recurgă, adeseori, și la alte metode indirecte de stabilire a acestor date. Deoarece rocile sînt dispuse în diferite condiții, ele intersectîndu-se, suprapunîndu-se etc., harta geologică nu poate arăta dimensiunile reale ale zăcămintelor de roci, ci numai contururile și aflorimentele lor. Datorită acestui fapt, pentru a ne face o idee despre poziția stratelor și despre întinderea lor, cum și pentru o lămurire mai completă a caracterului structurii zăcămîntului, în special pe porțiunile cu structură geologică complicată, se alcătuiesc hărți structurale speciale, hărți geologice pentru secțiuni, făcute separat, la diferite adîncimi de la suprafață, cum și secțiuni care, în aceleași simboluri convenționale, arată dispoziția reciprocă, forma zăcămintelor, succesiunea și caracterul stratificării, cutele, deplasările, alunecările etc.

Dacă pe hartă se indică terenurile de la suprafață cu dezvoltarea diferitelor roci nu după vîrsta geologică, ci după compoziția lor, această hartă se numește harta petrografică.

Hărțile de minereuri se alcătuiesc mai simplu decît cele geologice; pe hărțile geografice, simbolurile convenționale ale diferitelor minereuri se notează sub formă de cerculețe, de triunghiuri etc. de culori diferite, care indică numai prezența zăcămintelor respective, fără a da indicații asupra proporțiilor zăcămîntului, asupra condițiilor de formare etc. În ultimii ani s-a trecut la alcătuirea așa numitelor hărți geochimice, care arată repartiția elementelor chimice în scoarța pămîntului și uniformitatea concentrației și repartiției lor.

Hărțile enumerate, împreună cu datele numerice corespunzătoare privind rezervele, productivitatea, calitatea minereurilor etc. (care alcătuiesc așa numitul cadastru) și cu datele topografice detaliate, ajută mult la planificarea construcției de întreprinderi industriale pe baza materiei prime locale și a energiei locale.

În U.R.S.S., explorările geologice și explorările tehnico-miniere, cum și diferitele expediții de cercetări, se efectuează pe scară largă. Ele au dat rezultate importante, asigurînd Uniunii Sovietice aproape toate felurile de materii prime minerale. Sarcinile construcției industriei socialiste a Uniunii Sovietice cer apropierea și mai mare a întreprinderilor chimice de resursele de materii prime. Pentru a valorifica resursele naturale în mod sistematic, complex și cît posibil mai eficace, în U.R.S.S. se efectuează, pe scară largă, lucrări pentru studierea detaliată a zăcămintelor, cum și pentru stabilirea unor procedee de îmbogățire și de prelucrare a materiilor prime minerale.

3. EXTRACȚIA ȘI PREGĂTIREA INIȚIALĂ (PREPARAREA) A MATERIEI PRIME

De multe ori, întreprinderile industriale pentru extragerea și prelucrarea inițială (preparare) a materiilor prime se află în imediata apropiere sau chiar pe același teren cu uzina care prelucrează această materie primă, integrîndu-se adeseori într-un singur combinat.

Procesul de obținere a materiei prime nu se sfîrșește cu extracția minereului din zăcămînt, sau o dată cu strîngerea recoltei de pe cîmp sau cu tunderea lînii sau cu jupuirea pielii de pe animal. De obicei, tehnologia impune materiei prime anumite condiții privitoare la compoziție și la proprie-

*) Petrografia este o parte a geologiei și este știința care se ocupă cu studiul rocilor care, în ansamblul lor, alcătuiesc partea solidă a scoarței pămîntului.

tății, care, pentru un număr mare de materii prime, sînt normalizate prin standarde (prescurtat GOST *)), sau prin *condiții tehnice*. Pentru ca materia primă să satisfacă aceste condiții, în majoritatea cazurilor ea este supusă unei preparări prealabile mecanice, uneori și chimice, cum și unei îmbogățiri (se concasează, se macină, se sortează, se separă în părțile componente etc.). Astfel, boabele se separă de paie, pielea brută se curăță de păr, de carne, grăsime etc.

Numai un număr mic de materii prime, de calitate relativ superioară, se poate folosi fără o prelucrare prealabilă. Pentru a folosi materia primă inferioară, trebuie mărit conținutul în elemente utile al acestei materii prime și trebuie eliminate impuritățile dăunătoare, cum și balastul, cu alte cuvinte materia primă trebuie *îmbogățită*.

Istoria tehnicii arată că, pe măsura epuizării zăcămintelor de minereuri de calitate superioară, industria este constrînsă să treacă la utilizarea unor minereuri mai sărace, care conțin o cantitate mai mică de elemente utile și cantități mai mari de balast sau de impurități dăunătoare și să găsească metode pentru îmbogățirea acestora.

La majoritatea industriilor, tehnologia prezintă cerințe speciale, privind starea de agregare și dimensiunile bucăților sau a particulelor de materii prime. În unele cazuri, materia primă în prealabil se concasează și se macină, pentru a mări suprafața ei și pentru a asigura o reacție mai completă a acesteia cu alte substanțe (de exemplu la dizolvarea solidelor în lichide), sau pentru a înlesni transportul materiei prime. În schimb, în alte cazuri, este indicat ca materia primă să fie în bucăți mari și rezistente, pentru a putea fi încărcată în aparate voluminoase, lăsînd goluri între bucățile de minereu, pentru circulația gazelor sau a lichidelor (de exemplu în furnalele siderurgice, în turnurile de absorbție) etc. Uneori, minereurile mărunțite, sau în stare de pulbere, se aglomerează, se cimentează sau se brichetează, pentru a se obține bucăți mai mari.

Se înțelege că pentru tehnologie prezintă importanță nu numai compoziția și dimensiunile bucăților de materie primă, ci și alte caracteristici fizice, ca duritatea, greutatea specifică și volumetrică, viscozitatea, conductibilitatea termică etc. Aceste caracteristici joacă, adeseori, un rol foarte important la alegerea schemei procesului tehnologic și la construirea aparaturii corespunzătoare.

Îmbogățirea materiei prime se bazează pe utilizarea diferenței dintre proprietățile fizice și chimice ale substanțelor care intră în compoziția materiei prime respective.

În fond, procesele de îmbogățire reprezintă fie primele operații tehnologice la care este supusă materia primă pentru a se obține din ea produsul de consum, fie ultimele operații tehnologice în întreprinderea minieră, în cazul cînd materia primă se utilizează direct, fără a mai fi supusă altor prelucrări. Secțiunea întreprinderii miniere în care se efectuează procesul de îmbogățire a minereurilor cu ajutorul unor mașini, aparate și a altor utilaje, se numește de obicei instalația de îmbogățire.

În majoritatea cazurilor este rațional ca prepararea și îmbogățirea să fie executate la locul de extracție a materiei prime (în mină, la locul de exploatare, în sovhoz etc.), nu în uzina sau în fabrica unde ea se prelucrează pînă la un produs finit, deoarece, adeseori, sursele de materii prime se află

*) GOST — Standard Unional de Stat.

la distanțe mari de uzine. Altfel, impuritățile care nu sînt necesare (sterilul) ar mări mult cheltuielile de transport.

Principalele operații de preparare a minereului sînt: 1) clasarea sau sortarea după dimensiunile bucăților; 2) mărunțirea rocii; 3) brichetarea sau aglomerarea; 4) îmbogățirea, prin gravitație, pe cale electromagnetică, electrostatică, prin flotație, pe cale chimică, termică etc.; 5) deshidratarea (concentrare, filtrare, uscare); 6) separarea prafului. În funcție de condițiile impuse de tehnologie, se aplică fie toate operațiile principale enumerate mai sus, fie numai o parte din ele.

Nu ne vom opri aici asupra operațiilor mecanice descrise la cursul „Procese și aparate", ca, de exemplu, concasarea, măcinarea, uscarea, desprăfuirea, etc., ci ne vom limita numai la o scurtă privire generală asupra operațiilor de îmbogățire, care, în fond reprezintă operații tehnologice.

Sortarea materiei prime

Clasarea materiei prime, după dimensiunile bucăților, are drept scop alegerea sau separarea materiei prime pe sorturi (din care motiv această operație se și numește, adeseori, sortare) în conformitate cu cerințele tehnologice. Astfel, uneori se deosebesc pînă la 15 sorturi de huile, provenite din același zăcămînt, sortate numai în funcție de dimensiunile bucăților. Un exemplu de clasificare simplă este trecerea prin ciur a piritelor cuprifere, cu obținerea a două clase, care cuprind bucăți cu dimensiuni de la 25 la 250 mm și cele cu dimensiuni sub 25 mm; pînă în ultimul timp, prima clasă se utiliza la topirea cuprului în cuptoare cu manta de apă, iar a doua categorie, în cuptoare cu reverberație.

Sortarea materiei prime după dimensiunile bucăților poate fi executată fie prin clasare umedă (hidraulică), fie prin cea uscată.

Un procedeu răspîndit de clasare uscată este c i u r u i r e a; ea constă în trecerea materialului prin grătare sau prin ciururi cu ochiuri de diferite mărimi. Fiecare ciur oferă posibilitatea de a separa materialul în bucăți de două dimensiuni: bucățile mari rămîn pe ciur, iar bucățile mici trec prin ochiuri. Pentru a obține un număr mare de clase, cu bucăți de diferite dimensiuni, materialul se trece printr-un număr mare de diferite ciururi, care se montează astfel, încît materialul să treacă succesiv de pe ciururile cu ochiuri mai mari pe ciururile cu ochiuri mai mici.

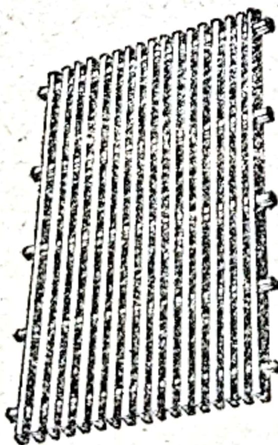


Fig. 12. Ciur fix cu grătar

Se deosebesc două tipuri principale de ciururi: mobile și fixe. Prin ciururile fixe (fig. 12) materialul cade sub influența greutății lui proprii; aceste ciururi au o formă plană, iar suprafața lor este alcătuită din grătare sau din site, fixate sub un unghi oarecare față de planul orizontal (aceste ciururi se murdăresc ușor). La ciururile mobile, ciuruirea se efectuează cu ajutorul forței mecanice, care face ciurul să vibreze, să se scuture sau să se rotească. Ciururile mobile pot fi plane, în bandă, cilindrice sau conice.

Cele mai răspîndite sînt ciururile vibratoare plane, pentru bucăți de dimensiuni mari și mijlocii și sitele vibratoare — pentru bucăți de dimensiuni mici. Oscilarea sau scutu-

rarea se execută cu ajutorul unor mecanisme excentrice sau a unui sistem bielă-manivelă. Mecanismele de scuturare au adeseori ciocane, came sau roți de inerție neechilibrate, iar unele tipuri sînt formate din vibratoare electromagnetice.

Pe scară largă se folosesc așa-numitele ciururi vibratoare (fig. 13). Jgheabul ciurului execută, sub acțiunea arborelui excentric, o mișcare circulară oscilatorie, iar cu ajutorul unor amortizoare elastice sau din cauciuc — o mișcare de trepidație.

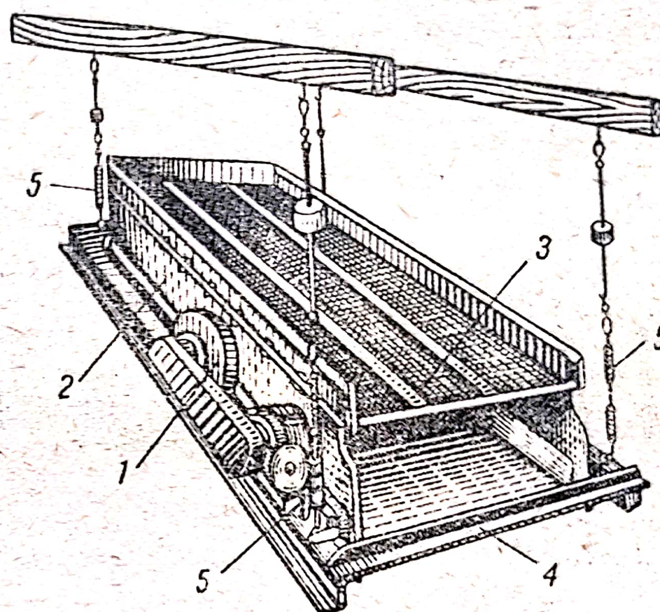
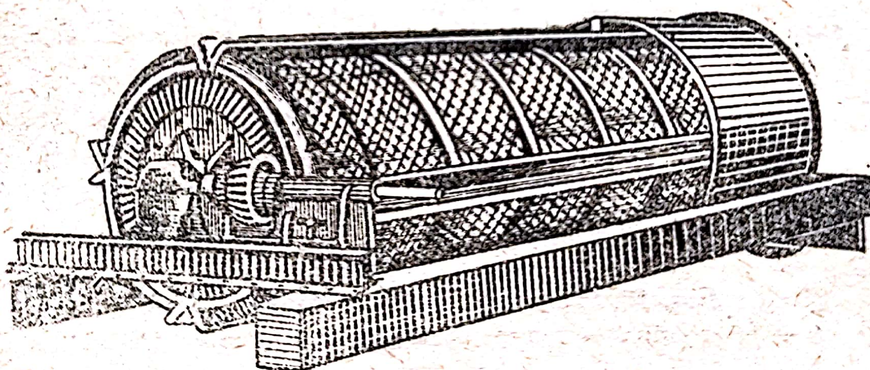


Fig. 13. Ciur vibrator:
1 — ax excentric; *2* — cutie; *3* — sită; *4* — ramă
5 — resort

Ciururile tronconice sau cilindrice mobile, denumite adeseori ciururi rotative, se rotesc în jurul unui ax orizontal sau ușor înclinat. Forța centrifugă, forța gravitației și forța frecării, obligă materialul să se ridice, să se deplaseze, să alunece și să treacă prin ochiurile tobei. Pentru separarea materialului în cîteva sorturi, de diferite mărimi, se folosesc ciururi alcătuite din cîteva părți cilindrice sau conice, fiecare parte avînd o anumită mărime de ochiuri, care se măresc sau se micșorează treptat (fig. 14). Există tipuri de ciururi la care, pe o axă centrală comună, sînt montate, concentric, cîteva tobe cu ochiuri de diferite mărimi. In același scop, cîteva tobe se pot monta în trepte, în așa fel, încît materialul să fie trecut treptat, de pe toba situată mai sus, pe toba situată mai jos (fig. 15).


Fig. 14. Ciur rotativ cu tobe cilindrice, pentru diferite granulații

Clasarea hidraulică (umedă) se bazează pe vitezele diferite de cădere ale corpurilor solide, în curentul de lichid (de obicei în apă), în funcție de greutatea specifică și de dimensiunile particulelor. Dacă materialul supus clasării se introduce într-un rezervor cu apă curentă, partea inferioară a rezervorului fiind despărțită prin pereți perpendiculari pe direcția de curgere a curentului de apă, în fiecare din aceste compartimente (camere) se vor depune particule de diferite greutăți specifice și mărimi.

În clasorul hidraulic, în afară de curentul de apă care vine odată cu materialul ce urmează să fie clasat, de obicei se introduc, pe la partea de jos, curenți ascendenți de apă, pentru a regla vitezele de cădere ale diferitelor particule. In acest caz, atunci cînd particulele solide sînt menținute în suspensie în lichid, cu ajutorul curenților ascendenți, procesul de separare

se numeşte clasare cu cădere stînjenită. În mod corespunzător, se deosebesc clasoare hidraulice cu cădere liberă şi cu cădere stînjenită.

Pentru a obţine clase de material cu bucăţi avînd dimensiunile necesare, trebuie calculate în mod corect viteza curenţilor de apă şi a suspensiei, adîncimea, distanţa dintre pereţii bazinului de apă, înălţimea pereţilor despărţitori, raportul lichid: solid.

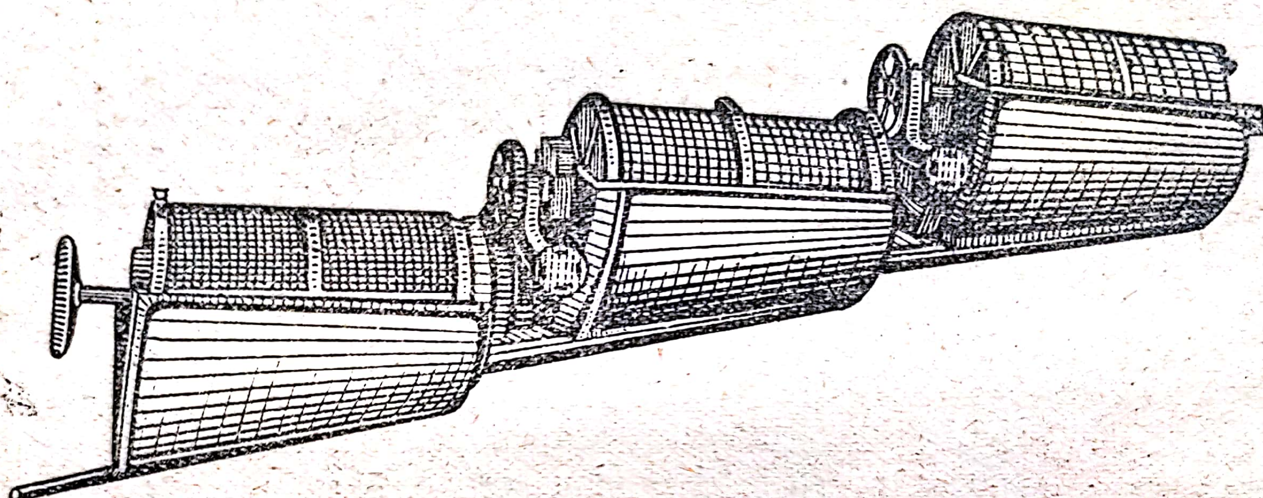


Fig. 15. Ciururi rotative montate în trepte

Prin clasare hidraulică se separă materiale compuse din granule avînd diametre de la 1 la 3 mm, în cazuri rare pînă la 6—8 mm.

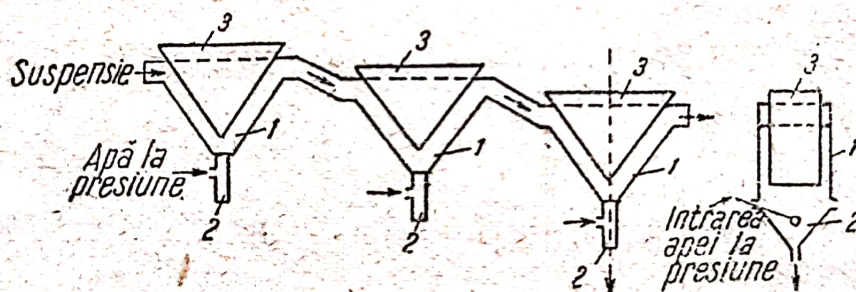


Fig. 16. Clasor hidraulic cu cădere liberă:
1 — jgheaburi; *2* — camere de depunere; *3* — prisme de reglare

In fig. 16 este reprezentată secţiunea schematică a unuia din tipurile de clasoare hidraulice cu cădere liberă, compus din trei trunchiuri de piramidă *1*, montate în trepte şi legate prin preaplinuri. Viteza curentului, necesară clasării, se stabileşte prin coborîrea sau ridicarea prismelor triunghiulare *3*, montate în trunchiurile de piramidă. Apa sub presiune este introdusă în camera *2* prin ţeava laterală.

Clasoarele hidraulice cu cădere stînjenită necesită, datorită vitezei mai mici de cădere a granulelor, o cantitate mai mică de apă sub presiune şi dau un produs cu un conţinut mai mare de substanţe solide.

In fig. 17 este reprezentată vederea generală a unui clasor hidraulic cu cădere stînjenită, folosit în momentul de faţă. Acest aparat constă dintr-un bazin şi din patru vase de formă piramidală, montate pe fundul bazinului. Partea inferioară a fiecărui vas piramidal este un mecanism de clasare, compus dintr-o cameră cilindrică de amestec, o cameră de presiune înzestrată cu un racord pentru alimentarea cu apă, şi un ventil de cauciuc, cu bilă, care se deschide în mod periodic — cu ajutorul unei roţi cu şurub elicoidal — pentru descărcarea produselor. Vasele piramidale au un volum din ce în ce mai mare, pe măsură ce ele se îndepărtează de locul de încărcare a materialului care urmează a fi clasat; părţile superioare ale acestor vase se micşorează treptat, datorită cărui

fapt suspensiile, formate din particulele mai ușoare și mai mărunte, sînt trecute la evacuare.

În ultimul timp sînt din ce în ce mai utilizate așa-numitele hidrocicloane, care se deosebesc de clasoarele hidraulice de alte tipuri prin admisia suspensiei, în partea superioară a conului după tangentă, și prin depunerea particulelor mari după o spirală, sub acțiunea unei forțe centrifuge considerabile și a forței de gravitație a particulelor. Aceste aparate se caracterizează printr-o capacitate de producție mare, avînd totuși dimensiuni reduse.

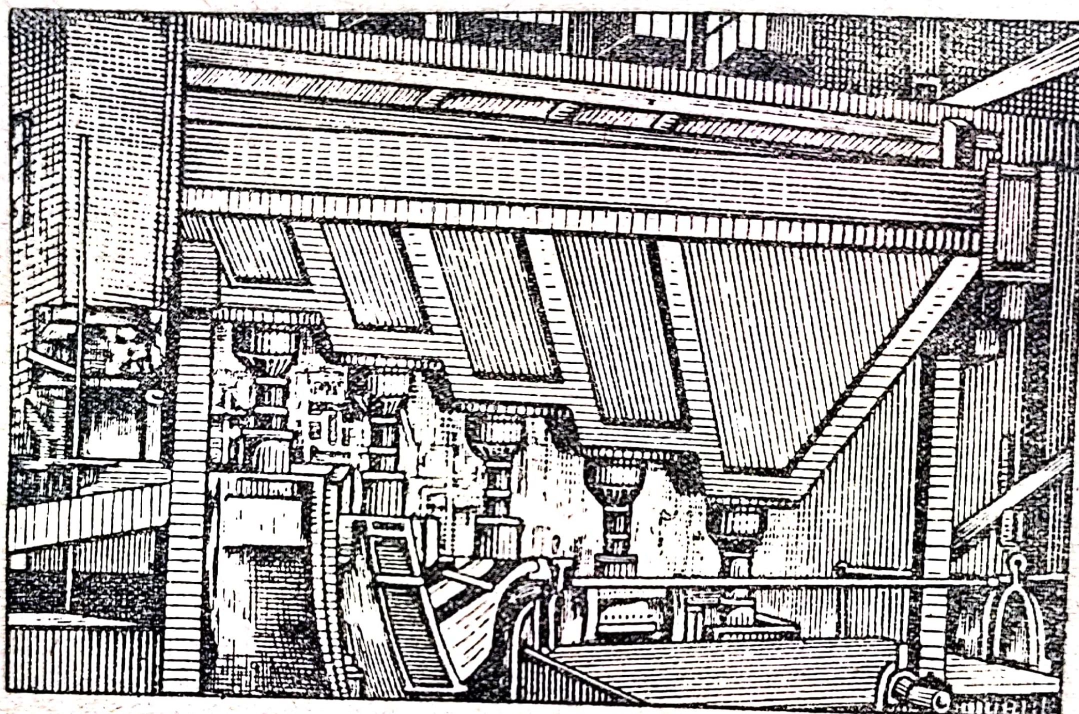


Fig. 17. Clasor hidraulic cu cădere stînjenită

La *clasoarele mecanice* particulele se separă după mărimea lor, pe baza căderii libere a particulelor, într-o cadă înclinată, în interiorul căreia se află mecanismul de transport pentru așa-numitele nisipuri (particule mari) ale materialului de clasat. În funcție de tipul mecanismului, se deosebesc clasoare oscilante cu bare, clasoare în spirală etc. Clasoarele mecanice sînt relativ simple și posedă o mare capacitate de producție.

In fig. 18 este reprezentat un clasor mecanic; cada cu fund înclinat este înzestrată cu o ramă mobilă cu racleți, care se mișcă alternativ în sus în jos și deplasează particulele mai mari în sus, spre gura de descărcare *3*, iar particulele mai mici spre gura de descărcare *4*. Particulele mici, care nu se depun, se scurg prin pragul *2* și părăsesc clasorul.

Clasarea cu aer (uscată) se bazează pe vitezele diferite de cădere ale corpurilor solide într-un curent de aer, în funcție de dimensiunile sau de greutățile specifice ale acestor corpuri. La fel ca și la clasarea umedă, se depun întîi bucățile cele mai grele și mai mari, apoi particule din ce în ce mai mici și mai ușoare. Clasarea uscată se aplică numai pentru particulele al căror diametru nu depășește 0,5 mm și numai în acele cazuri în care nu se dispune de cantități suficiente de apă, sau cînd clasarea umedă îngreuiază prelucrarea ulterioară a materialului.

Clasarea uscată se realizează cu ajutorul așa numitelor *separatoare cu aer*.

Se deosebesc separatoare cu aer în care granulele de material sînt antrenate de un curent de aer în direcție orizontală sau verticală și separatoare centrifuge.

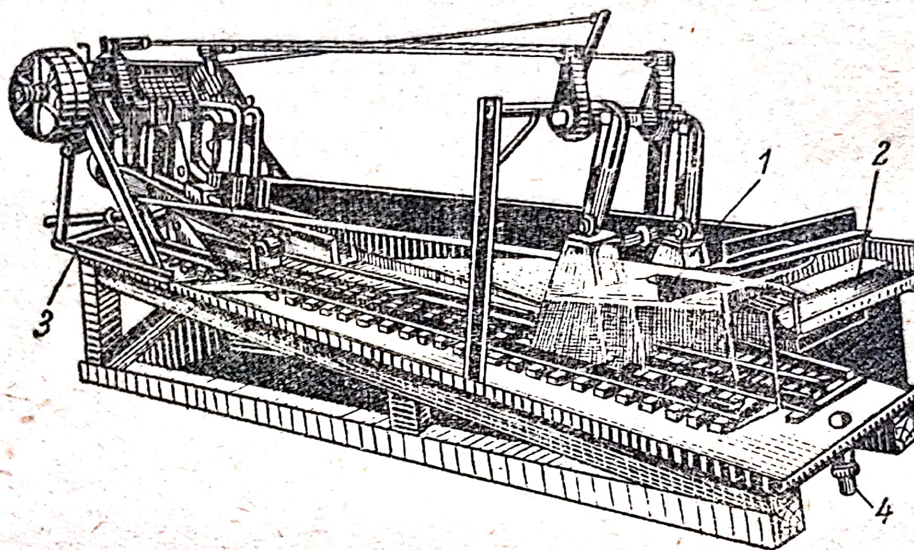


Fig. 18. Clasor mecanic cu fund înclinat și racleți:
1 — jgheab de încărcare; 2 — preaplin; 3 — descărcarea materialului grosolan; 4 — descărcarea materialului mărunt

In fig. 19 este reprezentat un aparat simplu pentru clasarea într-un curent orizontal de aer. Materialul măcinat, care urmează să fie clasat, se introduce în pîlnia 1, de unde alimentatorul 2 îl aduce, într-un jet uniform, în lada 3. Aici, materialul vine în contact cu un curent orizontal de aer, suflat cu ajutorul ventilatorului 4. Sub acțiunea curentului de aer, particulele de material de diferite mărimi și greutăți se adună în cele două (sau mai multe) pîlnii 5 și 6 și se îndreaptă spre depozit, prin jgheaburi.

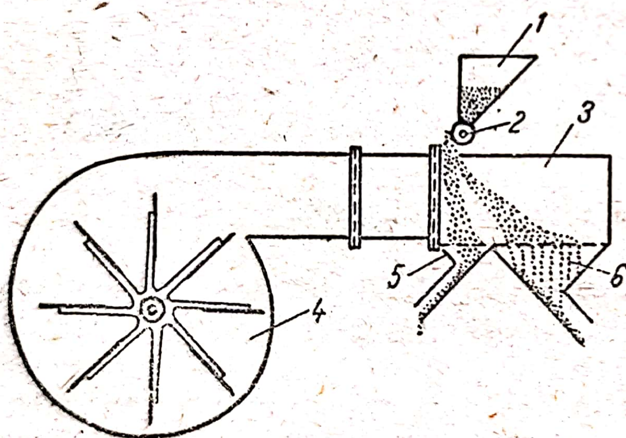


Fig. 19. Separator orizontal cu aer:
1 — pîlnie; 2 — alimentator; 3 — ladă; 4 — ventilator; 5 și 6 — pîlnii

La separatoarele centrifuge, discul, care se rotește în plan orizontal, proiectează granulele de minereu ce cad pe el, venind din pîlnia de separare, și le transmite o forță dinamică, datorită căreia particulele cele mai mari și mai grele sînt proiectate la o distanță mai mare decît particulele mici și ușoare. Particulele grele se separă prin cădere, iar cele mici sînt antrenate de un curent de aer și se adună separat. Curentul ascendent este creat de un ventilator montat pe un ax vertical, la partea superioară a aparatului.

Separatoarele cu aer se montează în special la instalațiile de măcinare și de uscare, de exemplu la cele pentru fosfați, piatră de var etc.

Clasarea cu aer are o importanță deosebită ca procedeu tehnologic special pentru separarea prafului fin, la prepararea mecanică a materialelor fragile. Indepărtarea și colectarea rațională a prafului care se degajă în aparatele de mărunțire, de îmbogățire etc. au o mare importanță economică, igienico-sanitară și pentru prevenirea incendiilor.

Sortarea sau clasarea materialelor după greutatea specifică și după dimensiunile bucăților sau ale particulelor este posibilă numai în cazul unui grad suficient de mărunțire.

Mărunțirea materialelor care formează un amestec fizic de diferiți componenți are ca scop nu numai reducerea dimensiunilor particulelor, ci și ușurarea separării ulterioare a componenților; ultima operație se numește îmbogățire. În acest mod, minereul de cuarț, cu un conținut oarecare de aur, poate fi separat într-o fracțiune cu cuarț și într-o fracțiune piritică, cu conținut de aur. Prin așa-numita concasare selectivă, bazată pe duritatea (sau fragilitatea) diferită a diverselor minerale ale aceleiași roci, se pot separa, de exemplu, granulele de apatit de cele de nefelin din minereul de apatit-nefelin *).

Se înțelege că atunci cînd componenții minereului sînt legați chimic, acest procedeu nu mai este aplicabil (de exemplu la separarea aurului conținut în pirite sub formă de combinații chimice).

Afînarea materialelor plastice și pulverulente, de exemplu a argilei, a nisipurilor aurifere și a altor roci pulverulente, se obține prin spălare sau frecare. Spălarea se realizează cu ajutorul unui curent rapid de apă, care curge pe o pantă, sau sub presiune, prin stropire (așa-numita spălare hidraulică), sau cu ajutorul unor agitatoare mecanice de tip elicoidal sau cu palete, care se rotesc pe un ax orizontal. Aceste metode pot fi aplicate atît individual cît și în diferite combinații.

Spălarea materialului se îmbină, de obicei, cu clasarea lui după mărimea bucăților. Din acest motiv, în majoritatea cazurilor se aplică, concomitent, și operația de preparare mecanică.

În multe cazuri, tehnologia impune un scop diametral opus și anume nu măcinarea, ci mărirea dimensiunilor particulelor sau a bucăților de materie primă. Acest lucru este de importanță primordială pentru o serie de procese termice în cursul cărora trebuie asigurat contactul uniform și intim între reactanții solizi ai șarjei sau trecerea unor gaze calde printr-un strat relativ gros de substanțe solide. Una din metodele de mărire a dimensiunilor particulelor constă în presarea lor, adăugîndu-se adeseori lianți (gudroane, silicat de sodiu, argilă etc.); acest proces se numește *brichetare*. Un alt procedeu — sinterizarea particulelor la o temperatură înaltă — se numește *aglomerare* și se realizează în cuptoare speciale, pe o bandă, sau într-un rezervor încălzit **).

Operațiile de brichetare și de aglomerare se aplică în special în metalurgie (de exemplu, la fabricarea fontei din minereuri în pulbere de tipul minereului din Kerci, sau din cenușile rezultate la prăjirea piritelor) și în industria chimică de bază (de exemplu, la sublimarea fosforului din șarja brichetată, la confecționarea unor catalizatori micști etc.).

Procedee de preparare a materiei prime

Prin prepararea materie prime, în sensul restrîns al acestui cuvînt, se înțelege separarea cît mai completă dintr-o masă (eterogenă în privința compoziției și a proprietăților), a unor părți componente, cu compoziție perfect determinată. *Scopul preparării este obținerea unei materii prime cu un conținut mai mare de elemente utile,* în vederea înlesnirii ulterioare a prelucrării tehnologice a materiei prime, cum și în vederea reducerii cheltuieli-

*) În practică, s-a constatat că flotația este o metodă mai eficace de îmbogățire a acestor minereuri.

**) Uneori, brichetarea se execută și ea la temperatură înaltă.

lor de transport. La preparare, „sterilul", conținînd elemente nefolositoare, în multe cazuri chiar dăunătoare, se aruncă. Suprafața particulelor minereurilor utile este astfel dezvelită, fapt care înlesnește reacțiile eterogene următoare. Majoritatea operațiilor de clasare descrise mai sus face parte, de asemenea, din domeniul preparării mecanice a materiei prime (în sensul larg al acestui cuvînt).

Marea importanță a preparării constă în aceea că, *concentratele care se obțin au o compoziție și proprietăți, prevăzute de standarde, mai constante și mai omogene decît materia primă inițială*. Acest lucru este de mare importanță în cazul prelucrării în masă a materiei prime, cînd este necesar să se creeze un regim tehnologic stabil de fabricație. De obicei, se supun preparării minereuri suficient de mărunțite sau afînate (în mod natural sau artificial) și neuniforme în privința compoziției și a proprietăților fizice. După majoritatea schemelor, prin preparare se obțin trei produse:

1) produsul finit sau concentratul, adică granulele de minereu separate de steril *);

2) deșeul sau sterilul;

3) produsul intermediar, compus din minereul inițial nepreparat sau neîmbogățit sau din aglomerate de particule neseparate; în unele cazuri se poate întîmpla ca acest produs să nu se obțină.

Produsele finite și deșeurile se culeg separat, după fiecare etapă a procesului de preparare și ele nu mai participă la etapele următoare de îmbogățire; în schimb, produsele intermediare se supun din nou unei preparări (fig. 20).

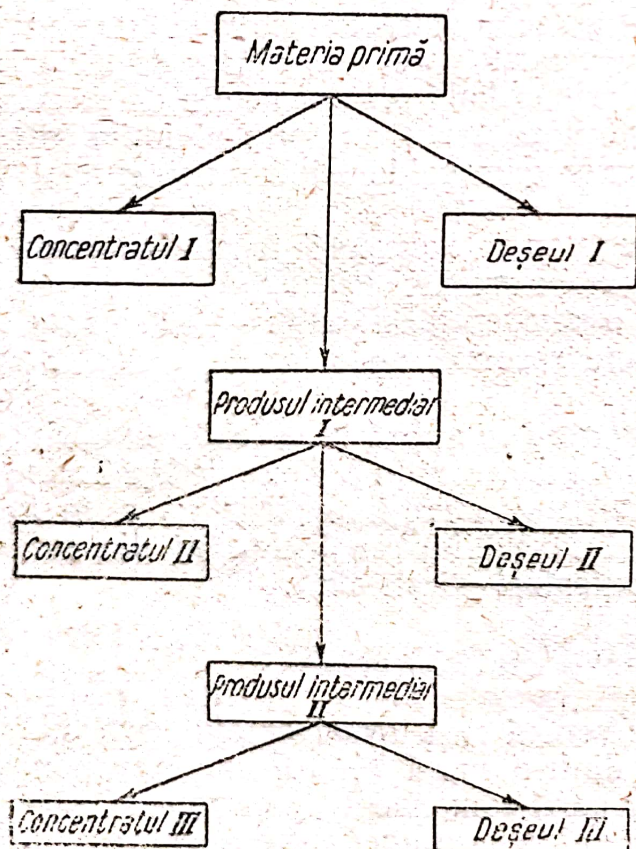


Fig. 20. Schema generală de preparare a materiei prime

În funcție de particularitățile minereului și de obiectivele preparării, în practică se aplică diferite scheme de preparare.

La operațiile de preparare mecanică, o deosebită importanță prezintă dimensiunile minereului, mărunțit în prealabil. Pentru fiecare caz în parte, trebuie găsite dimensiunile optime ale granulelor, deoarece o finețe excesivă sau o fărîmițare prea grosolană a minereului determină pierderi de substanțe utile sau mărirea inutilă a numărului de operații.

Procedeele mecanice de preparare se bazează pe următoarele *proprietăți fizice* ale minereurilor:

*) În unele cazuri, prin prepararea mecanică se obțin două sau mai multe calități de concentrate. Uneori, concentratul se separă din nou, în componenți.

1. Dimensiunile granulelor.
2. Greutatea specifică a granulelor.
3. Forma granulelor.
4. Caracterul suprafeței (frecare la rostogolire sau alunecare).
5. Culoarea și luciul.
6. Permeabilitatea magnetică.
7. Conductibilitatea electrică.
8. Capacitatea suprafeței de a fi udată de lichide și gaze (de obicei după tratarea particulelor cu agenți chimici, care se fixează în mod selectiv pe diferitele minerale).

Procedeele chimice de preparare se bazează pe solubilitatea diferită a diferiților componenți ai materiei prime în unul și același solvent sau în solvenți specifici diferiți, sau pe comportarea chimică diferită a diverșilor componenți ai materiei prime (comportarea la oxidare, la descompunere etc.).

Procedeele chimice de preparare sînt, în majoritatea cazurilor, operații chimico-tehnologice tip, răspîndite în special în metalurgie și în industria chimică de bază. Astfel, aurul și argintul, elemente conținute în cantități infime în minereuri, pot fi extrase cu mercur, cu cianură de sodiu sau de potasiu, cu clor *); cuprul cu acid sulfuric, amoniac etc.

Adeseori, pentru a pregăti materia primă pentru etapele următoare ale îmbogățirii chimice, se utilizează prăjirea acesteia. Prin această operație, masa prăjită, datorită separării produselor gazoase (bioxid de carbon, vapori de apă, fluorură de siliciu etc.), poate dobîndi o structură granulară și poroasă, devenind mai friabilă **). În unele cazuri, datorită degajării produselor gazoase, minereul pierde combinațiile care pot exercita o influență dăunătoare asupra prelucrării ulterioare a lui.

Deoarece majoritatea procedeelor chimice de prelucrare se tratează la cursurile speciale de tehnologie chimică, în prezenta lucrare se face numai o scurtă descriere generală a procedeelor mecanice și fizico-chimice de îmbogățire a materiei prime.

Prepararea mecanică cea mai simplă este a l e g e r e a manuală după aspectul exterior, de exemplu după culoarea și luciul mineralelor. Atunci cînd diferitele minerale care intră în compoziția minereului se deosebesc în mică măsură prin greutate specifică, prin structură și alte caracteristici fizice, alegerea manuală este, pînă în momentul de față, unicul procedeu posibil de îmbogățire. Pentru a accelera alegerea manuală, minereul care urmează să fie supus acestei operații se deplasează pe o bandă transportoare, cu o astfel de viteză, încît muncitorii să poată examina și alege partea componentă necesară a materiei prime. În ultimii ani s-au făcut încercări de a automatiza această operație prin folosirea de aparate optice și de celule fotoelectrice.

În multe cazuri chiar și simpla clasare a materiei prime după dimensiunile bucăților sau ale granulelor, prin procedeele expuse mai sus, poate constitui o îmbogățire a minereului.

Unele minerale, care se găsesc în natură în bucăți de o anumită *formă* (de exemplu sulfura de zinc, sulfura de fier etc. sub formă de grăunțe cubice;

*) Extracția aurului și a argintului cu mercur se numește amalgamare; cu cianură de sodiu sau de potasiu — cianurare; cu clor — clorurare.

**) Uneori, prin prăjire, masa se aglomerează, adică se obține un aglomerat solid și rezistent.

mica, grafitul etc. sub formă lamelară; azbestul sub formă de fibre etc.), pot fi separate de restul de rocă prin trecerea lor printr-un grătar cu ochiuri de o anumită formă. Dacă grătarul are, de exemplu, ochiuri aciforme, prin el nu va trece majoritatea granulelor de formă sferică și lamelară.

Folosind *caracterul diferit al suprafeței* granulelor, minereurile pot fi preparate prin deplasarea lor pe un plan înclinat, sau în plan orizontal, sub acțiunea forței centrifuge. Prin această operație are loc separarea minereului în granule care alunecă ușor, cu suprafața netedă, și în granule cu suprafață neomogenă (cu asperități), care la deplasare provoacă o frecare mai mult sau mai puțin puternică. Astfel, dacă se mărunțește un minereu de azbest care conține azbestul sub formă de „vine" într-o rocă dură și bucățile de azbest de serpentin se deplasează pe un plan înclinat, fibrele aspre de azbest se vor mișca mult mai încet decît granulele relativ netede de serpentin. Culegînd separat cele două părți ale materialului, se obține materialul preparat, avînd un anumit grad de puritate (în funcție de numărul de operații).

În cazul preparării mecanice, care se bazează pe diferența dintre greutățile specifice ale diferiților componenți ai minereului, se aplică aceleași principii și procedee asupra cărora s-a atras atenția la descrierea proceselor de clasare a materiei prime. În acest caz se poate folosi prepararea pe cale umedă, pe cale uscată, cu aer. În acest scop se utilizează mașini de zețaj, mese de concentrare, și aparatură pentru separarea în suspensii grele.

La zețaj se utilizează aparate care funcționează după principiul curentului ascendent (continuu sau discontinuu) și mașini de zețaj cu grătar fix sau mobil, care funcționează după principiul alternării periodice, repetate, a unor curenți ascendenți și descendenți. La așa-numitele mașini cu piston, curenții ascendenți și descendenți sînt creați de apă, iar la mașinile fără piston acești curenți sînt produși prin oscilațiile grătarului. Mașinile de zețaj au o aplicare foarte largă la prepararea pe baza greutății specifice diferite a particulelor, în special a acelora care fac parte din clasele mari — de la 8 mm la 1 mm.

În ultimii ani tehnica sovietică utilizează mașini noi de zețaj, de înaltă frecvență, pentru prepararea particulelor din clasele mici — cu dimensiuni pînă la 0,1 mm. Curenții de înaltă frecvență asigură o vibrare extrem de fină a suspensiei.

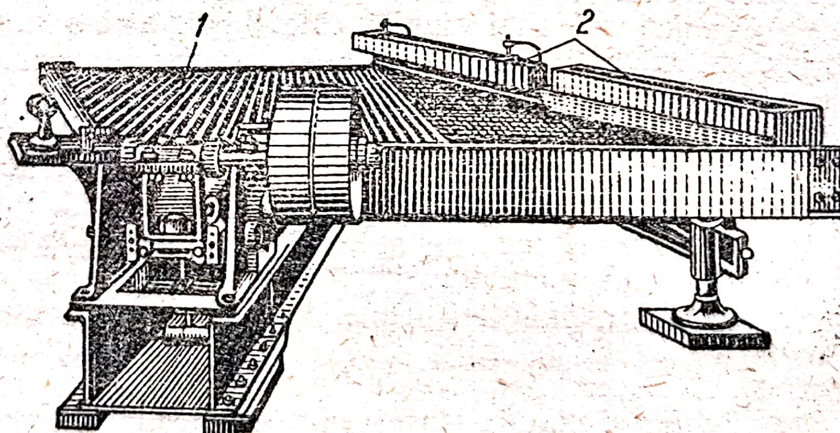


Fig. 21. Masă-clasor de concentrare:
1 — plăci cu nervuri; *2* — jgheaburi pentru alimentarea cu apă

Pentru prepararea pe cale umedă a materialelor, formate din granule mici (nisipuri și nămoluri), pe baza diferenței dintre greutățile specifice, se utilizează diferite tipuri de mese de concentrare (mese vibratoare rotunde și plane). Întrebuințarea cea mai largă o au mesele (fig. 21) care formează un plan înclinat, lat, de-a lungul căruia se mișcă suspensia de particule solide în apă. La capul mesei există un mecanism de acționare, care îi comunică mișcări de trepidație în direcție perpendiculară pe planul

mesei. Datorită mişcărilor de trepidaţie, are loc separarea granulelor în straturi, după greutatea lor specifică şi după mărime. Granulele mai grele şi mai mari se depun sau se mişcă într-o direcţie, iar granulele mai uşoare şi mai mici — în altă direcţie. Pentru o mai bună preparare după greutatea specifică, materialul iniţial se clasează, în prealabil, după mărimea lui. Pe suprafaţa mesei, sub un unghi faţă de direcţia jetului de apă, sînt fixate, de obicei, bare montate paralel, care au menirea de a încetini curgerea materialului în mişcare.

În ultimul timp se utilizează pe scară largă prepararea pe baza greutăţii specifice, în suspensii grele. Principiul acestui procedeu constă în aceea că, în locul lichidului omogen, care serveşte ca mediu pentru depunerea particulelor solide, se utilizează o suspensie apoasă formată din pulberea fină a unei substanţe grele, de exemplu galenă sau ferosiliciu. În urma introducerii materialului fin măcinat (care urmează a fi separat) în suspensia grea, care are o greutate specifică corespunzătoare, se obţine o fracţiune care se depune şi o fracţiune care pluteşte (concentrat şi steril).

Prin zeţaj şi concentrare pe mese, se pot separa materiale la care diferenţa dintre greutăţile specifice este egală cu cel puţin 1; în suspensiile grele se pot separa minerale la care diferenţa dintre greutăţile specifice este de ordinul 0,2.

Limita superioară o dimensiunilor granulelor, pentru minereurile preparate în suspensii grele, este de circa 50 mm, iar cea inferioară este de 4—6 mm. Separarea mineralelor se efectuează în separatoare de formă conică sau piramidală. Schema instalaţiei de preparare în suspensii grele prevede regenerarea acestor suspensii.

Prepararea prin procedeul cu aer, la fel ca şi clasarea cu aer, este bazată pe aceleaşi principii ca şi prepararea pe cale umedă, adică pe diferenţa dintre vitezele de cădere ale particulelor cu diferite greutăţi specifice şi mărimi.

Prepararea prin procedeul electromagnetic se bazează pe diferenţa dintre permeabilitatea magnetică sau sensibilitatea magnetică a materialelor. Actualmente, prepararea prin procedeul electromagnetic se aplică nu numai la minereuri puternic magnetice, ci şi la minereuri slab magnetice. Cum se ştie, fierul, nichelul, cobaltul şi unele aliaje metalice, se caracterizează printr-o permeabilitate magnetică foarte mare, în timp ce, la alte substanţe, permeabilitatea magnetică este infimă. Pe acest fenomen se bazează separarea minereului într-o fracţiune magnetică şi una nemagnetică. Minereul măcinat se trece printr-un cîmp magnetic produs, de obicei, de un electromagnet. În acest caz, fracţiunile de minereu cu permeabilitate magnetică mai mare sînt atrase sau abătute de la traiectoria iniţială, iar fracţiunile slab magnetice, sau cu desăvîrşire nemagnetice, trec pe lîngă electromagnet, fără a fi abătute din drumul iniţial.

Prepararea pe cale electromagnetică se aplică, de obicei, minereurilor de fier (magnetite, pirite, etc.). În ultimul timp, procedeul electromagnetic şi-a găsit aplicare şi la prepararea minereurilor cu permeabilitate magnetică slabă (de exemplu, $FeO \cdot Cr_2O_3$; piroluzită MnO_2, rutil TiO_2). Aparatele pentru prepararea pe cale electromagnetică, aşa-numitele separatoare magnetice şi electromagnetice, se deosebesc prin tensiunea cîmpului magnetic şi prin construcţie; la primele aparate, minereul care urmează să fie preparat înaintează cu o anumită viteză, într-o direcţie anumită, prin cîmpul magnetic produs de electromagneţi ficşi; la celelalte, electromagneţii se deplasează, iar minereul stă pe loc. Procedeul magnetic de preparare se aplică, de obicei, minereurilor uscate, deşi pentru minereurile puternic magnetice se utilizează şi prepararea pe cale umedă (prepararea minereului în suspensie în apă).

In fig. 22 este reprezentată schema de funcţionare a unui separator electromagnetic cu bandă, care se utilizează la prepararea pe cale uscată a minereurilor slab magnetice, iar în fig. 23 este reprezentată vederea generală a unei instalaţii mobile.

Principiul separării electromagnetice se aplică nu numai la prepararea minereurilor, ci și atunci cînd este necesară extragerea dintr-un amestec format din diferite materiale, părțile componente conținînd oțel sau alți componenți cu permeabilitate magnetică, de exemplu, separarea strujiturii de oțel dintr-un amestec cu strujitură de bronz, îndepărtarea bucăților de fier din materia primă minerală care se introduce în concasoare, etc.

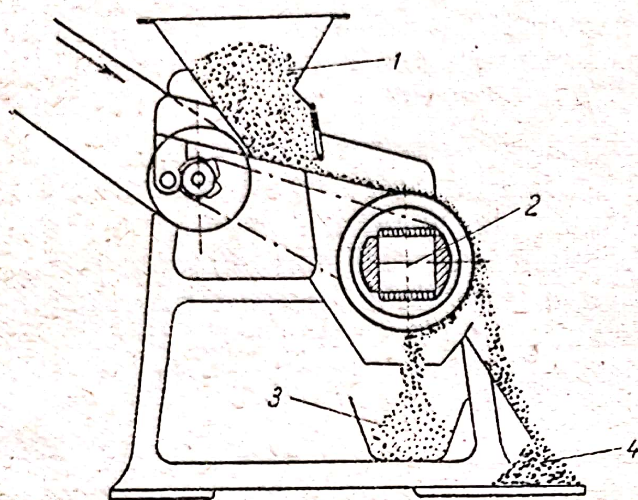
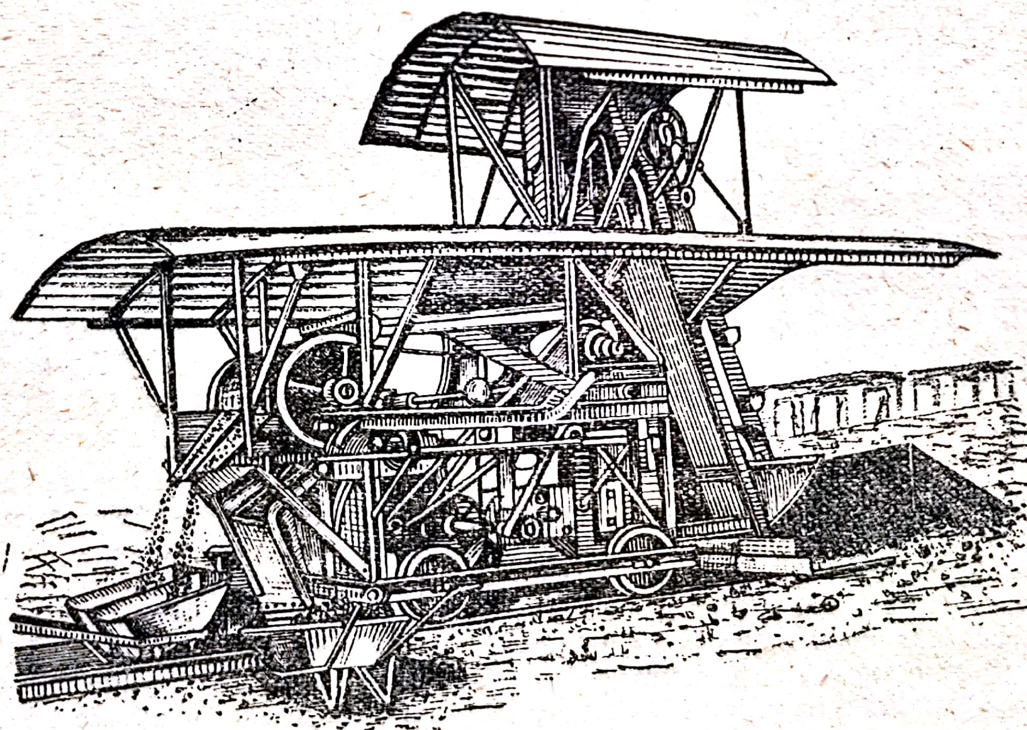


Fig. 22. Schema de funcționare a separatorului electromagnetic:
1 — minereul inițial; *2* — electromagnet; *3* — concentrat; *4* — reziduu

O altă caracteristică fizică a mineralelor, care poate fi utilizată la preparare, este *conductibilitatea electrică.* Cum se știe, diferitele minerale se deosebesc între ele prin capacitatea diferită de a conduce curentul electric; astfel, pirita și calcopirita, galena, aurul nativ, argintul și alte minerale, conduc bine curentul electric; în schimb, piatra de var, ghipsul, nisipul, silicații, șisturile, barita și alte minerale, sînt rele conducătoare de electricitate.

Dacă minereul mărunțit, alcătuit din componenți cu conductibilitate electrică diferită, se aduce în contact cu un corp cu sarcină electrostatică, particulele cu conductibilitate electrică mare vor dobîndi o sarcină electrică de același semn și vor fi respinse de electrod, în timp ce particulele cu conductibilitate electrică mică, sau care nu conduc


Fig. 23. Vederea generală a unui separator electromagnetic

electricitatea, vor trece pe lîngă electrod, fără a-și schimba direcția. Deoarece, în funcție de gradul de conductibilitate electrică, particulele încărcate vor fi respinse de electrod cu o putere diferită, prin acest procedeu se poate separa orice amestec în cîteva grupe de

minerale, după gradul în care aceste minerale conduc curentul electric. Separatoarele electrostatice se utilizează, relativ, de curînd. Pînă în momentul de față, aceste aparate nu au încă o răspîndire largă.

Flotația. În ultimul timp, în toate țările se aplică pe scară din ce în ce mai largă procedeul de preparare prin flotație *), bazat pe udarea selectivă cu apă, a mineralelor conținute în minereu.

În suspensia formată în apă de către granulele minereului fin măcinat se introduce aer sub forma de bule mici (cu diametru de 0,1—2 mm). Granulele care nu se udă, sau sînt greu udate de apă, aderă la bulele de aer. Bulele de aer, care se ridică în sus, antrenează aceste granule, formînd pe suprafața suspensiei o spumă, care se îndepărtează apoi din aparat. Prin urmare, numai componenții minereului care nu sînt udați de lichidul respectiv pot fi separați prin antrenarea lor de către bulele de aer, iar ceilalți, care sînt udați, nu pot fi antrenați de bulele de aer și cad la fundul vasului (fig. 24).

În unele procese, formarea spumei este înlesnită printr-o agitare suplimentară și prin încălzirea suspensiei.

Formarea amestecurilor constituite din bulele de aer și din granulele de mineral are loc în modul următor. În primul caz, la ciocnirea granulei de mineral greu udat de apă, cu bula de aer, stratul labil și fin de apă, care separă suprafața granulei de bulă, se rupe sub acțiunea forțelor mecanice exterioare; ca urmare, granula și bula de aer se unesc. În al doilea caz, bulele de aer care se degajă din soluția suprasaturată (în faza lichidă a suspensiei) apar direct pe granulele greu udate de apă.

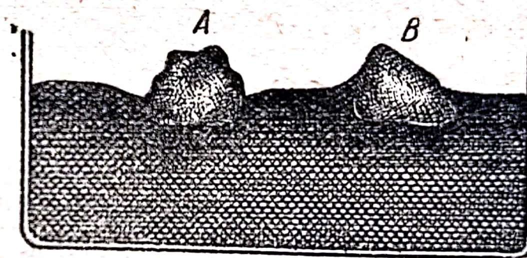


Fig. 24. Udarea și neudarea mineralelor la flotație:
A — mineral care nu se udă; *B* — mineral care se udă

În consecință, pentru a obține rezultate bune la operația de flotație, trebuie create condițiile unei udări diferite cu apă, a granulelor de mineral care urmează să fie separate.

Unele minerale se bucură de așa-numita „flotabilitate (emersiune) naturală", adică de o capacitate naturală de a se uda greu. Din aceste minerale fac parte: sulful nativ, grafitul, cărbunii de pămînt lucioși, ozocherita, molibdenul etc. Totuși, marea majoritate a mineralelor este ușor udată de apă și udarea redusă trebuie creată, introducînd în suspensie agenți speciali, numiți colectori. Acțiunea acestor agenți este reglată de alte substanțe, numite regulatori. Formarea unei spume stabile este favorizată de agenții numiți spumanți.

Separarea mineralelor prin flotație nu depinde de diferența dintre greutățile lor specifice; la flotația unui număr mare de minereuri, particulele mai grele emersează (de exemplu sulfurile), iar particulele mai ușoare (de exemplu oxizii metalelor) se depun.

În funcție de scopul întrebuințării, se disting următoarele grupe sau clase de agenți de flotație:

1. *Spumanții,* substanțe care favorizează formarea unei membrane rezistente din bule de gaz și a unei spume abundente, capabile să se mențină timp îndelungat pe suprafața suspensiei. Spumanții cei mai utilizați sînt

*) „Flotation" este un cuvînt englezesc care înseamnă „plutire".

uleiurile eterice, de exemplu uleiul de pin, cum și unele fracțiuni ale gudronului de lemn și de huilă, unii alcooli etc.

2. *Colectorii,* substanțe care au capacitatea de a lega particulele de mineral flotat, cu bulele de gaz, datorită formării pe suprafața particulei solide a unei pelicule hidrofobe. Colectorii cei mai utilizați sînt acidul oleic, acizii naftenici, xantogenații, ditiofosfații (așa numitele aeroflote) etc. Unii colectori sînt totodată și spumanți, adică, contribuie și la formarea unei spume abundente.

3. *Inhibitorii,* substanțe care împiedică emersiunea particulelor, mărind proprietatea hidrofilă a suprafeței lor. Ca inhibitori se utilizează alcaliile, cianurile, silicații, sulfiții și sulfații metalelor alcaline etc.

4. *Regulatorii* sau agenții de control și neutralizare, substanțe care acționează asupra compoziției și asupra reacției mediului în care se produce flotația, cum și asupra dizolvării, precipitării, coagulării sau peptizării unor impurități, în scopul de a mări eficacitatea procesului. Astfel de substanțe sînt varul, soda, acidul sulfuric, sulfații etc.

5. *Otrăvurile de flotație,* substanțe care împiedică formarea unor pelicule hidrofobe pe suprafața mineralelor, făcînd astfel imposibilă flotarea lor. Antidoții de flotație sînt substanțe care suprimă sau reduc acțiunea dăunătoare a otrăvurilor.

Otrăvurile de flotație nu se introduc în mod intenționat în masă; ele sînt conținute, de obicei, în apă sau în componenții solubili ai minereurilor, iar în timpul măcinării trec în soluție. În astfel de cazuri, minereul se spală înainte de flotație, pentru a îndepărta sărurile solubile și nămolul. Cele mai dăunătoare sînt sărurile metalelor grele și alți componenți ai substanțelor supuse flotației, cum sînt substanțele humice, taninurile etc. Uneori, mici variații ale compoziției apei (în timpul topirii zăpezilor, a unor ploi abundente, sau prin modificări ale condițiilor de curățire a apei) reduc foarte mult procesul de flotație; din acest motiv, controlul analitic al apei (determinarea impurităților și a concentrației în ioni hidrogen), în instalațiile de flotație, este de mare importanță.

Ca antidoturi se utilizează în special varul, hidroxizii alcalini, carbonatul de bariu, cum și substanțe care neutralizează otrăvurile de flotație, de exemplu, sulfatul de fier, de zinc etc.

Dacă datorită flotației, în concentrat trece un amestec de minerale care se găsesc în minereu și care sînt asemănătoare în privința capacității de a fi udate (de exemplu sulfura de plumb, sulfura de zinc etc.), iar ca reziduu rămîne întreaga cantitate de rocă sterilă, flotația se numește *simplă* sau *colectivă*. Dacă se creează, însă, astfel de condiții fizico-chimice ale procesului de flotație, încît în concentrat să treacă anumite minerale, cu o anumită compoziție, de exemplu galena PbS separat de blendă ZnS, această flotație se numește *selectivă*. Pentru a realiza o flotație selectivă, de obicei se utilizează o serie de agenți chimici, care intensifică sau reduc în mod selectiv capacitatea mineralelor respective de a fi udate, modifică tensiunea superficială a lichidului, influențează reacția mediului (pH-ul), viscozitatea lui, starea particulelor din suspensiile foarte fine și alte proprietăți.

Aparatele de flotație sînt de diferite tipuri. De obicei aceste aparate se clasifică după principiul amestecării suspensiei; în acest caz se deosebesc mașini cu amestecare mecanică și pneumatică. Aparatele de flotație constau, de obicei, dintr-o serie de celule. Fiecare celulă se împarte în două compartimente: un compartiment de amestecare și un compartiment de separare.

În fig. 25 este reprezentată o secțiune verticală, schematică, a aparatului de flotație cu agitarea mecanică a suspensiei. Instalația de flotație constă dintr-o serie de aparate similare, montate unul lîngă altul și legate prin conducte. Partea principală a aparatului de flotație este camera, separată în

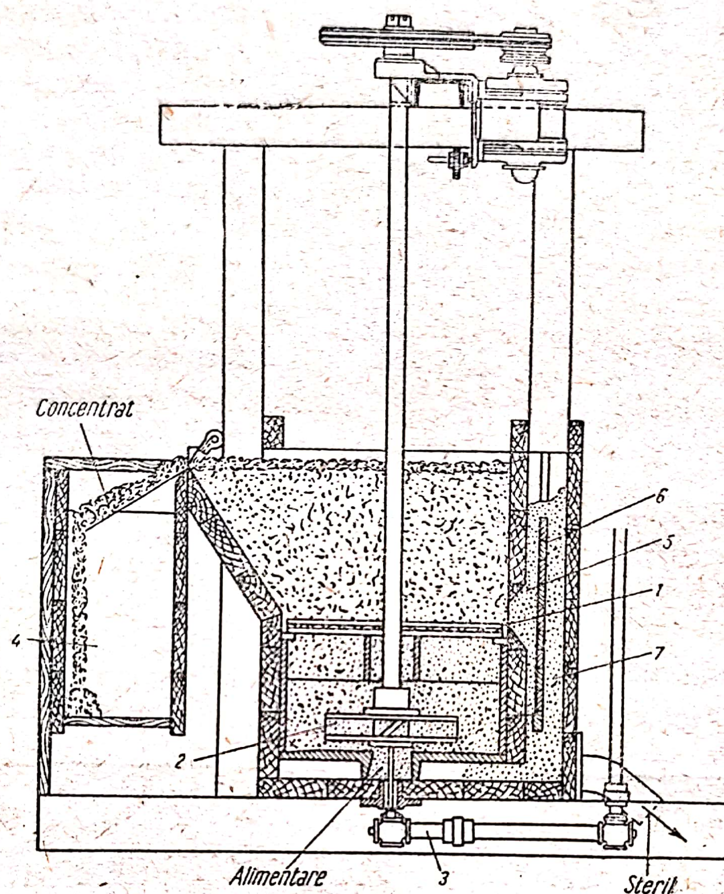


Fig. 25. Secțiunea schematică a unei celule a aparatului de flotație cu amestecarea mecanică a suspensiei:
1 — grătar; *2* — agitator elicoidal; *3* — țeavă pentru suflarea de aer; *4* — cameră pentru descărcarea concentratului; *5* — fereastră; *6* — prag; *7* — cameră intermediară

două compartimente, prin grătarul orizontal *1*. În compartimentul de jos are loc o amestecare intensă a suspensiei flotate și a aerului, cu ajutorul agitatorului elicoidal *2* și a curentului de aer care se suflă sub presiune, prin țeava *3*. În acest mod se produce spumarea lichidului. În compartimentul superior al camerei, unde masa este într-o stare mai liniștită, spuma se separă împreună cu concentratul, se adună în stratul de la suprafață, care se scurge peste prag, în camera *4*. Suspensia proaspătă intră în compartimentul inferior, sub agitator. Descărcarea sterilului se realizează, de asemenea, din camera inferioară, printr-o țeavă. Fereastra *5* cu pragul *6*, avînd înălțimea reglabilă, și camera intermediară *7*, servesc la trecerea produsului intermediar, sub formă de suspensie, în camera următoare de flotație, unde suspensia este supusă unei operații similare.

În fig. 26 este reprezentat un alt tip de aparat de flotație cu amestecarea pneumatică a suspensiei. Aparatul constă dintr-o cameră în formă de jgheab *1*, în interiorul căreia sînt montați pereți despărțitori, verticali, *5*; acești pereți despărțitori formează un compartiment, în care are loc o agi-

tare puternică a suspensiei cu bulele de aer, care se suflă sub presiune prin țeava 2, iar din aceasta prin racordurile 3. La ieșirea din racorduri, aerul intră în curentul de suspensie și este dispersat în bule mărunte; astfel, în suspensie se formează spumă. Diferența dintre presiunea și greutatea specifică a suspensiei spumate cu aer, din interiorul compartimentului de amestec, și a suspensiei nespumate, din afara acestui compartiment, determină o agitare intensă și produce circulația suspensiei în direcțiile indicate prin săgeți.

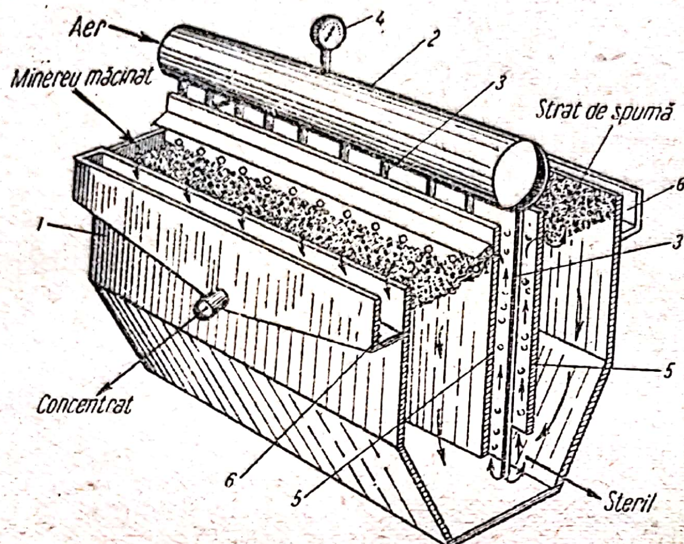


Fig. 26. Aparat de flotație cu amestecare pneumatică a suspensiei:

1 — cameră în formă de jgheab; 2 — țeavă pentru suflare de aer; 3 — racorduri; 4 — manometru; 5 — pereți despărțitori; 6 — jgheab

Prin orificiile din pereții despărțitori 5, suspensia spumată cu aer intră în compartimentele laterale ale camerei, formînd stratul de spumă care conține concentratul și care se revarsă peste marginile camerei, în jgheabul 6. De aici, spuma cu concentratul trece la concentrare, filtrare și uscare. În figură se arată prin săgeți de unde vine suspensia care urmează să fie flotată (de sus, în partea stîngă), pe unde este evacuat concentratul (prin orificiul din jgheab) și unde are loc descărcarea sterilului.

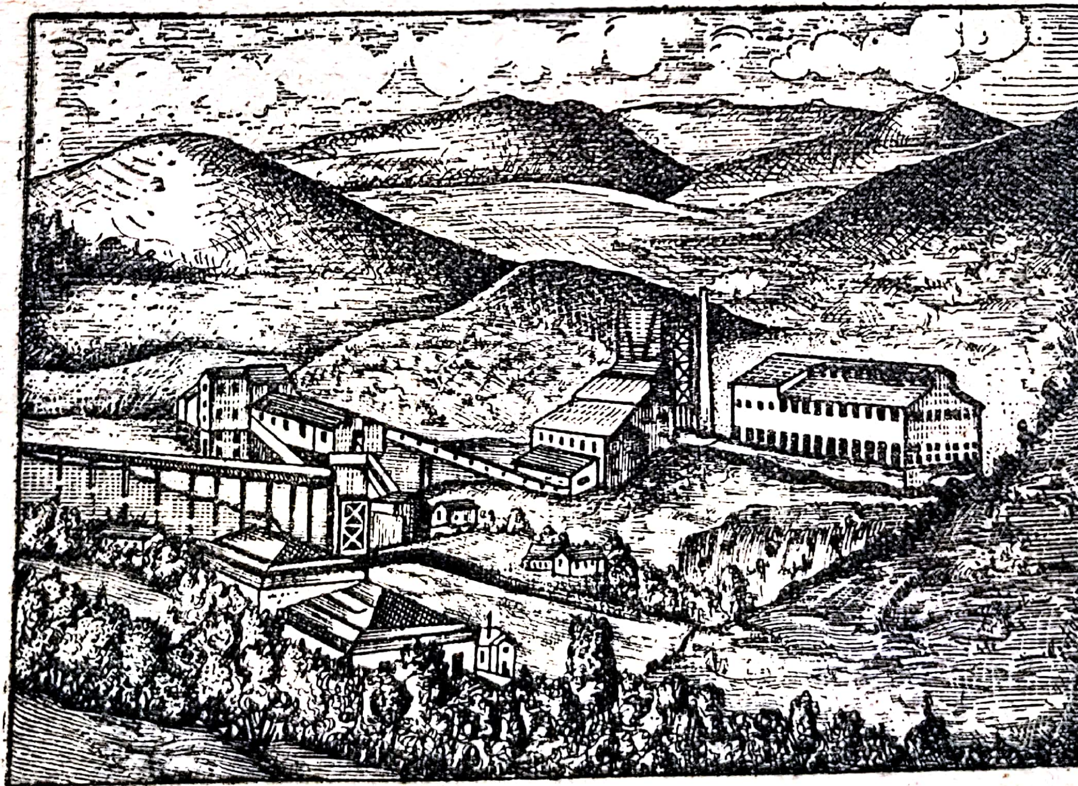


Fig. 27. Vedere generală a unei uzine de flotație

În momentul de față, flotația este unul dintre cele mai răspîndite procedee de îmbogățire a materiei prime minerale, care se aplică într-o serie de

cazuri, atunci cînd celelalte procedee nu dau rezultatele necesare. Cu toate că procesul de flotație a fost aplicat în industrie numai în anul 1912, actualmente el ocupă primul loc printre procesele fizico-chimice de preparare a minereurilor de metale neferoase și este răspîndit pe larg în alte ramuri ale industriei. În U.R.S.S. funcționează cîteva instalații mari de flotație (o vedere generală a unei astfel de instalații se dă în fig. 27), pentru prepararea minereurilor de metale neferoase, pentru separarea sulfurii de cupru de sulfura de fier, pentru separarea apatitului de nefelin etc. Se construiesc o serie de fabrici noi pentru prepararea fosforitelor și a altor minereuri.

În ultimii ani procedeul flotației a atras atenția nu numai a inginerilor de specialitate, ci și a chimiștilor, care au început să aplice cu succes acest procedeu în procesele tehnologice, de exemplu pentru a separa silvinitul ($KCl \cdot NaCl$) în clorură de potasiu și clorură de sodiu, pentru a separa acidul boric de sulfatul de magneziu, pentru a separa azotații, sulfații și clorurile metalelor alcaline.

În majoritatea cazurilor, flotația și celelalte procese de îmbogățire enumerate, se aplică combinîndu-se între ele în diferite moduri.

4. MATERIA PRIMĂ VEGETALĂ ȘI ANIMALĂ

Ca și la materia primă minerală (v. pag. 89) proprietățile specifice ale materiei prime vegetale și animale determină condițiile pregătirii prealabile a materiei prime, influențînd asupra cerințelor impuse acesteia de către tehnologie.

Cu toate acestea, în domeniul utilizării în tehnologie a materiei prime vegetale și animale există unele tendințe generale, cum ar fi tendința de a trece la utilizarea unor materiale mai răspîndite și mai puțin valoroase, în locul materiilor prime deficitare și scumpe. Astfel, lemnul se utilizează în ultimul timp nu numai la distilarea uscată, la fabricarea hîrtiei, a maselor plastice, a fibrelor artificiale, ci și pentru a obține alcool, zahăr, glucoză, drojdii proteice și lipoide, cu alte cuvinte, a unor produse care în trecut se obțineau în cantități imense din produse alimentare mai valoroase, ca cerealele, cartofii, sfecla de zahăr etc. La fabricarea alcoolului etilic prin hidroliza rumegușului de lemn, 1 t de rumeguș înlocuiește 1 t de cartofi sau 300 kg de cereale *). În momentul de față, din lemn se pot obține sute de produse chimice valoroase.

Exemplele de utilizare a lemnului, date mai sus, ilustrează numai o singură orientare în tendința generală de a înlocui resursele alimentare, vegetale și animale, prin resurse de materii necomestibile. Alcoolul etilic se poate obține, de asemenea, din gaze de sondă, din gaze de cocserie și din alte gaze industriale; acidul acetic — din acetonă și acetilenă (în consecință, din carbură de calciu sau din țiței și gaze naturale). Din cărbuni, țiței, lemn și alte feluri de materii prime necomestibile, prin procedeele de sinteză organică se pot obține grăsimi, glicerină, zahăr, cauciuc și o serie de alte produse, pentru a căror fabricare se mai consumă actualmente cantități foarte mari de materii prime alimentare. Prin urmare, dezvoltarea sintezei organice și a ramurilor respective ale industriei chimice eliberează resurse imense de produse vegetale și animale, care pot fi utilizate ca materie primă alimentară.

---

*) Din 1 t de rumeguș de lemn uscat, se pot obține circa 370 l de alcool etilic sau 100 kg de glicerină și 500 kg de drojdie; aplicînd un alt sistem de fermentare, se pot obține 650 kg de glucoză, 300 kg de lignină și 40 kg de acid acetic.

Se dezvoltă rapid utilizarea turbei, a șisturilor bituminoase, a algelor marine, a paielor etc., materii prime foarte răspîndite, însă utilizate relativ puțin pînă în momentul de față.

În U.R.S.S. se intensifică tendința de a valorifica în mod complex materia primă vegetală și de a utiliza deșeurile rezultate la prelucrarea ei. De exemplu, semințele de floarea soarelui se utilizează pentru a obține ulei, iar tulpinile se ard, din cenușa rezultată extrăgîndu-se carbonat de potasiu. Tulpinile se pot utiliza, de asemenea, la fabricarea hîrtiei de ambalaj; din coji se poate obține furfurol, iar din turtă — nutrețuri, amidon, melasă etc.

La o serie de operații de pregătire prealabilă a materiei prime vegetale și animale se urmărește același scop ca și la îmbogățirea minereurilor, adică mărirea concentrației în componenți utili și purificarea materiei prime de impurități, deși, de obicei, termenul de „îmbogățire" nu se folosește la acest fel de materii prime. Multe feluri de materii prime vegetale și animale se sortează în mod special, înainte de a fi furnizate uzinelor; anumite părți ale materiei prime se scot și se curăță, în conformitate cu cerințele tehnologice.

Sfecla de zahăr, cartofii și diferitele rădăcinoase se separă de frunze, înainte de a intra în uzinele producătoare de zahăr, amidon, alcool și de alte produse.

Trebuie menționat că, pînă în ultimul timp, la prelucrarea majorității felurilor de materii prime vegetale, coeficientul de utilizare a acestora este foarte mic și reprezintă, de cele mai multe ori, numai cîteva procente. La prelucrarea majorității plantelor industriale, a plantelor medicinale, a plantelor care se utilizează la obținerea uleiurilor eterice etc., rămîne o cantitate imensă de deșeuri nefolosite. Din acest motiv, problema separării tehnice a materiei prime vegetale în fracțiuni mai mult sau mai puțin omogene din punct de vedere al compoziției și al proprietăților, cu utilizarea lor complexă și maximă, este în multe cazuri și mai actuală decît pentru materia primă minerală.

Posibilitățile tehnologice actuale în domeniul prelucrării materiei prime vegetale nu sînt utilizate nici pe departe în măsură suficientă. Realizările tehnologiei chimice și mecanice moderne, ca și ale biochimiei, se aplică în măsură redusă pînă și în procese tehnologice de extremă importanță, cum ar fi prelucrarea păioaselor. De exemplu, tărîțele de grîu, germenii de cereale, paiele, pleava, din care se pot obține produse foarte valoroase (melasă de maltoză, ulei, amidon, hîrtie, materiale de construcție, furfurol etc.), rămîn, în cea mai mare parte, neutilizate. La prelucrarea sfeclei de zahăr, pentru obținerea zahărului și a melasei, se transformă, în total, 25% din masa uscată, iar restul de 75% (borhotul) se utilizează ca nutreț. Trebuie menționat, însă, că borhotul conține substanțe valoroase, care ar putea fi folosite.

Se deschid perspective largi în domeniul utilizării complexe a diferitelor specii de arbori, cu separarea lor prealabilă în lemn, scoarță, rădăcină, ace, frunze etc.

Din operațiile de pregătire prealabilă a materiei prime fac parte, de asemenea, operațiile de curățire de impurități, măcinarea, desprăfuirea etc.

Materia primă vegetală și animală (spre deosebire de majoritatea materiilor prime minerale) se alterează cu timpul. Compoziția și proprietățile ei se modifică; în unele cazuri, această materie primă suferă descompuneri în timpul depozitării: fermentare, putrezire sau alte procese asemănătoare. Din acest motiv, la utilizarea acestor materii prime trebuie create condiții raționale de depozitare; în multe cazuri se recurge la procedee de conservare. În acest scop se aplică diferite procedee, ca uscarea, sterilizarea, introducerea de agenți de conservare (de exemplu sărarea), depozitarea materiei prime în frigorifere, depozitarea unor produse animale și a fructelor în atmosferă

de bioxid de carbon, utilizarea unor ambalaje etanșe, impermeabile pentru apă etc.

Cultura și colectarea materiei prime vegetale și animale este făcută, în special, de sovhozuri și colhozuri specializate, iar utilizarea are loc în întreprinderi industriale sau meșteșugărești.

În literatura agrotehnică și de geografie economică se dau diferite hărți și material documentar privind gradul de răspîndire a diferitelor materii prime vegetale și animale pe suprafața pămîntului.

Resursele de materii prime vegetale și animale ale Uniunii Sovietice sînt foarte mari. În ce privește rezervele de lemn și de turbă, Uniunea Sovietică se situează pe primul loc *).

5. CERCETAREA COMPOZIȚIEI ȘI A PROPRIETĂȚILOR MATERIEI PRIME

În industrie se acordă o atenție deosebită stabilirii unor metode corecte și uniforme de cercetare a materiei prime. În acest caz, unul din factorii cei mai importanți ai analizei este luarea corectă a probelor de materie primă. Probele se scot direct din zăcămînt sau din depozit, din vagoane și șlepuri, din silozuri și din alte locuri de depozitare.

Proba trebuie să reprezinte compoziția medie a materiei prime. Se înțelege că, cu cît materia primă este mai omogenă, cu atît mai ușor se poate lua proba medie. Din acest motiv, este mult mai simplu să se ia probe medii din lichide și din gaze, și mult mai dificilă și cu mai multă răspundere este luarea unei probe medii din materii primei solide și din combustibili solizi.

Dacă luarea probelor se face pentru a aprecia și a caracteriza un nou zăcămînt, în acest caz, pentru a ține seama în mod multilateral și obiectiv de toate particularitățile acestui zăcămînt, operația se încredințează, adeseori, unei comisii formate din reprezentanți ai diferitelor specialități, ca geologi, ingineri de mine, chimiști, tehnologi etc.

Luarea probelor din zăcăminte (mine, exploatări etc.) se face după un anumit procedeu: zăcămîntul se împarte, în raport cu adîncimea și cu suprafața de răspîndire, în părți cît mai mici și din fiecare parte se iau probe de minereu; toate probele adunate la un loc alcătuiesc proba medie. La zăcămintele de roci solide, în curs de exploatare, probele pot fi extrase cu ciocanul, tîrnăcopul, sapa, dalta și chiar prin explozie. Dacă proba se ia dintr-un zăcămînt care nu este încă exploatat, se folosesc puțuri de foraj, iar coloanele de minereu obținute prin forare se taie, în lungime, în două jumătăți: prima se utilizează pentru analiză, iar cealaltă jumătate se păstrează pentru un eventual control. Suspensia sau nămolul din puțurile de foraj, la fel ca și pulberea care se obține la forarea prin percutare, dau, în majoritatea cazurilor, numai o imagine aproximativă asupra compoziției materiei prime.

Diferențele mari obținute la analiza probelor de minereu provenit din același zăcămînt pot fi provocate de mărimea diferită a bucăților de minereu. Bucățile mari de minereu conțin, în majoritatea cazurilor, o cantitate mai mare de elemente utile, decît bucățile mărunte, deoarece acestea din urmă sînt ușor impurificate, de roca sterilă (nisip, argilă etc.), deși, uneori, este posibilă și situația inversă. Pentru ca proba medie să reprezinte compoziția reală a minereului, este necesar ca bucățile mari, ca și cele mărunte, să fie în proba medie, în raporturile în care ele se întîlnesc în vrac, grămadă, stivă etc. Se înțelege că, dacă minereul se separă în calități după mărimea bucăților, prin cernere, sau prin altă metodă de clasare, fiecare calitate trebuie analizată separat.

*) Suprafața ocupată în U.R.S.S. de păduri este de circa 1 miliard de hectare, ceea ce reprezintă circa $^1/_3$ din suprafața ocupată de pădurile din lumea întreagă. Rezervele de turbă din U.R.S.S. reprezintă circa jumătate din rezerva mondială.

Luarea de probe medii din stive, grămezi, vagoane, șlepuri și diferite depozite de minereu sau de combustibil, este mai ușor de efectuat, decît luarea de probe direct din zăcămînt. Este necesar ca probele să fie luate dintr-un număr mare de locuri diferite ale grămezii sau vagonului, și trebuie avut în vedere ca aceste locuri să fie repartizate uniform.

Dacă proba medie de materie primă se ia pentru a fi supusă unei încercări tehnice industriale sau într-o instalație experimentală, ea trebuie să corespundă nu numai compoziției chimice și granulometrice medii, ci și altor caracteristici fizice și mineralogice ale materiei prime cercetate.

Pentru ca probele pentru analiză și pentru încercări tehnice să reprezinte cît mai exact compoziția și proprietățile medii ale materiei prime, se ia întîi o cantitate care depășește cu mult cantitatea necesară. Din această primă probă se scoate o a doua probă, mult mai mică, apoi o a treia probă, iar în caz de necesitate și probe următoare, din ce în ce mai mici. În ansamblul lor, aceste operații se numesc *reducerea probei* și, în multe cazuri, sînt însoțite de o mărunțire sau de o măcinare din ce în ce mai fină a materialului, pe măsură ce proba se micșorează. Datorită reducerii, proba capătă o compoziție și proprietăți din ce în ce mai omogene. Mărunțirea probei este admisă numai atunci, cînd, prin această operație nu se modifică proprietățile fizice, mineralogice și celelalte însușiri ale materialului. Reducerea probelor se face după reguli speciale.

În laboratoarele industriale se execută, de cele mai multe ori, cercetări chimice, mecanice, iar într-o serie de cazuri — cercetări microscopice, termice, electrotermice, roentgenoscopice și alte cercetări ale materiei prime, care au ca scop principal determinarea măsurii în care materia primă respectivă satisface condițiile impuse de tehnologie. În multe cazuri, este de mare importanță determinarea compoziției granulometrice, a greutății specifice, durității, viscozității, permeabilității magnetice și conductibilității electrice, cum și a altor proprietăți ale materiei prime și ale componenților ei.

Prin compoziția granulometrică a materialului se înțelege raportul cantitativ dintre particulele de diferite dimensiuni conținute în el. Dimensiunile particulelor se exprimă, adeseori, în mm de secțiune transversală. Cantitatea de particule trecute prin sită se exprimă în procente față de întreaga probă, cu semnul +, iar particulele netrecute prin sită, cu semnul —. Dacă se caracterizează, de exemplu, dimensiunile particulelor de pirită, arătîndu-se că la cernerea prin sita nr. 200 a rămas pe sită un reziduu de 5% (în greutate), se scrie 5%+200 meși *); pentru a arăta că prin sita nr. 200 au trecut 95% (ceea ce este același lucru) se scrie: 95—200 meși.

De obicei, compoziția granulometrică se dă în următoarea formă aproximativă:

Clasele, în mm de secțiune transversală	Randamentul, în % de greutate
300	4,1
300—200	8,2
200—100	14,4
100—50	23,6
50—10	40,5
10—2	7,1
2—0	2,1
	100,0

*) Meșul este unitatea de măsură a ochiurilor sitelor utilizate la cernerea materialelor; el reprezintă numărul de ochiuri corespunzător unui țol liniar. Meșul nu este utilizat în țara noastră, în care sitele se caracterizează prin „numărul țesăturii de sîrmă“, la fiecare număr de țesătură de sîrmă corespunzînd un anumit număr de ochiuri/cm². Țesăturile de sîrmă sînt standardizate prin STAS 1077-50. In pagina următoare se redă corespondența dintre numărul de meși și numărul țesăturii de sîrmă.

În diferite țări, conținutul în „substanțe utile" al materiei prime se exprimă adeseori în unități diferite; de exemplu, în unele țări fosfații se apreciază după conținutul în pentoxid de fosfor P_2O_5, în alte țări după conținutul în acid fosforic H_3PO_4, iar în alte cazuri — după conținutul în fosfat tricalcic $Ca_3(PO_4)_2$.

Se înțelege că asupra aprecierii materiei prime influențează și prezența sau absența în aceasta a altor substanțe utile (în afară de substanța principală) sau dăunătoare; conținutul în substanță utilă principală, inferior unei anumite limite, poate face ca materia primă să fie complet lipsită de valoare.

6. CARACTERISTICILE GENERALE ALE RESURSELOR DE MATERII PRIME DIN U.R.S.S.

În prezent, datorită cercetărilor geologice vaste și a măsurilor luate pentru extinderea noilor culturi de plante industriale și pentru lărgirea resurselor de materii prime animale, măsuri luate după Marea Revoluție din Octombrie, Uniunea Sovietică este asigurată cu toate sorturile de materii prime minerale și animale și aproape cu toate sorturile de materii prime vegetale.

Puternica bază de materii prime a industriei chimice, creată în U.R.S.S. în cursul primului și al celui de al doilea plan cincinal, a dispensat această industrie de a recurge la import și furnizează aproape toate categoriile importante de materii prime. În Rusia prerevoluționară se importa sulf, pirită, salpetru, fosforite, minereuri de potasiu, de arsen, bor și numeroase alte minereuri, pînă și magnezite, materiale refractare naturale etc. În cursul planurilor cincinale staliniste au fost descoperite sute de noi zăcăminte de materii prime minerale și de combustibili, în diferite regiuni ale Uniunii Sovietice.

În prezent, din cele 100 de elemente chimice cunoscute, industria sovietică utilizează peste 80, în timp ce pînă la Marea Revoluție din Octombrie se foloseau, în total, 22.

Numărul de meși	Dimensiuni echivalente STAS 1077-50			
	Numărul țesăturii de sîrmă	Numărul de ochiuri/cm²	Numărul ochiului mm	Diametrul nominal al sîrmii mm
8	2	10	2	1
10	1,7	12	1,70	1
12	1,5	16	1,50	1
14	1,4	20	1,40	0,800
16	1,2	25	1,20	0,800
20	1,0	36	1,0	0,650
24	085	50	0,85	0,550
30	075	64	0,75	0,500
35	050	142	0,50	0,340
40	040	256	0,40	0,240
60	025	566	0,25	0,170
80	018	1 188	0,18	0,110
100	015	1 600	0,15	0,100
200	0075	6 400	0,075	0,050

N. Red. E. T.

Resursele de materii prime din Uniunea Sovietică nu asigură numai puternica dezvoltare a industriei sovietice, ci permit chiar să se exporte unele sorturi de materii prime și de produse (apatit, săruri de potasiu, de crom, de mangan etc., cum și o serie de produse organice).

Actualmente, Uniunea Sovietică ocupă primul loc în lume în ce privește rezervele de țiței, de minereuri de fier, de fosfați, de săruri de potasiu, de săruri de sodiu și de magneziu, de minereuri de mangan și crom, de turbă, de lemn și de alte feluri de materii prime. În ceea ce privește rezervele de huilă, U.R.S.S. ocupă al doilea loc în lume.

Numeroase zăcăminte de materii prime minerale din U.R.S.S. au o importanță mondială, de exemplu, apatitele din Hibini, sărurile de potasiu din Solikamsk, mirabilitul din Kara-Bogaz, minereurile de platină din Urali și Siberia, minereurile de fier din Krivoi-Rog, Kursk, Kerci, Urali, Siberia, minereurile de mangan din Transcaucazia, cromiții din Urali, țițeiul caucazian și din Ural-Emba etc.

U.R.S.S. a devenit țara cu agricultura cea mai avansată din lume, care aprovizionează cu materii prime vegetale și animale industria chimică, alimentară, textilă, a pielăriei și alte ramuri ale industriei. În ce privește producția de zahăr și de alcool, U.R.S.S. ocupă primul loc în lume și produce, totodată, cantități imense de uleiuri vegetale și de grăsimi. Se cultivă cu succes noi plante medicinale și se fabrică mijloace de combatere a dăunătorilor și a bolilor culturilor agricole.

Una din sarcinile principale în domeniul extinderii bazei de materii prime este dezvoltarea prin toate mijloacele a explorărilor geologice și miniere. Pentru o serie de minereuri, rezervele de categoria C sînt imense și explorările miniere vor putea trece aceste rezerve în categoriile A și B. Bineînțeles, explorările se efectuează în primul rînd în acele regiuni pentru care planul prevede deschiderea de noi mine și construcția de uzine.

Studiul geochimic al Uniunii Sovietice se efectuează pe scară largă, pentru a alcătui hărți de prognoză (de previziuni) pentru noi zăcăminte de materii prime și pentru a planifica noile construcții industriale.

În domeniul materiei prime vegetale, sînt trasate sarcini mari în ce privește aplicarea și extinderea pe scară largă a culturilor de plante medicinale și de noi plante industriale, o dată cu mărirea prin toate mijloacele a recoltei tuturor culturilor agricole.

În ce privește repartiția geografică a minereurilor pe teritoriul Uniunii Sovietice, în anii planurilor cincinale staliniste situația s-a modificat radical, datorită amplorii uriașe a cercetărilor geologice. Pînă la Marea Revoluție Socialistă din Octombrie, majoritatea fostelor regiuni „periferice“ nu aveau o industrie chimică proprie și nu erau studiate de geologi, de botaniști și de zoologi. Actualmente, aceste regiuni îndepărtate au devenit baze puternice pentru aprovizionarea cu materii prime, nu numai a regiunilor industriale existente ale țării, ci și pentru crearea de noi întreprinderi industriale puternice, în apropierea zăcămintelor descoperite.

Mulțumită orînduirii socialiste, care dezvoltă prin toate mijloacele cultura și economia republicilor și a regiunilor naționale, se dezvoltă într-un ritm rapid utilizarea industrială a resurselor locale de materii prime. Se dezvoltă rapid industria minieră, metalurgică și chimică în republicile Asiei Centrale, Caucazului, Kazahstanului și într-o serie de regiuni din Siberia, unde, înainte de Marea Revoluție Socialistă din Octombrie, industria nu era

dezvoltată decît într-o măsură neînsemnată, sau nu existau nici un fel de întreprinderi industriale (de exemplu, în Kazahstan).

Fără nici o explicaţie, ne putem da seama de rolul imens jucat de zăcămintele de ţiţei şi de gaze, de cărbuni şi de turbă, descoperite în ultimii ani în diferitele regiuni ale Uniunii Sovietice. Se exploatează zăcămintele foarte bogate de apatit-nefelin din Hibini, situate dincolo de Cercul polar, care au fost explorate în cursul primului şi al celui de al doilea plan cincinal. În Asia Centrală şi în alte regiuni au fost descoperite şi exploatate mari zăcăminte de sulf. În Kazahstanul de Sud au fost explorate şi se exploatează uriaşe zăcăminte de fosforite (Kara-Tau). Cele mai mari zăcăminte de potasiu din lumea întreagă au fost explorate şi se exploatează în Uralii nordici, pe cursul superior al rîului Kama (zăcămintele din Solikamsk) cum şi în Ucraina de Vest. Numărul de zăcăminte descoperite în ultimii ani în regiunile explorate este atît de mare, încît nici nu se pot enumera aici.

Directivele Congresului al XIX-lea al Partidului Comunist al Uniunii Sovietice cu privire la cel de al cincilea plan de dezvoltare a U.R.S.S., pe anii 1951—1955, prevăd „dezvoltarea continuă a lucrărilor de prospectare a bogăţiilor naturale ale subsolului, de scoatere la iveală a rezervelor de zăcăminte de minerale şi, în primul rînd, de metale neferoase şi metale rare, cărbune cocsificabil, aluminiu, petrol, minereuri bogate în fier şi alte feluri de materii prime industriale.

Datele în legătură cu cele mai importante surse de materii prime sînt indicate la descrierea diferitelor procese tehnologice.

7. ENERGETICA IN INDUSTRIA CHIMICA

În procesele chimico-tehnologice se utilizează pe scară largă energia termică, electrică, mecanică şi chimică. Toate aceste feluri de energie se utilizează combinate în diferite moduri şi sînt supuse unor transformări diferite. Ştiinţa despre diferitele feluri de energie, despre condiţiile lor de utilizare şi de transformare, alcătuieşte obiectul termodinamicii, care este una dintre cele mai precise ştiinţe de bază. De aceea, cunoaşterea folosirii în tehnologie a principiilor şi a formulelor termodinamice este foarte importantă.

În industria modernă, energia electrică ocupă un loc de frunte; ea se transportă în modul cel mai uşor şi se utilizează în procesele termice, mecanice şi chimice. Multe procese din chimia tehnologică, în special procesele care necesită temperaturi înalte, ca şi procesele electrochimice, au devenit posibile numai datorită utilizării curentului electric. Importanţa excepţională a electrificării, pentru dezvoltarea industriei socialiste şi transformarea economiei sovietice, este oglindită în formula lui V. I. Lenin: „Comunismul este puterea Sovietică plus electrificarea întregii ţări". Electrificarea nu constă în construirea izolată de diferite centrale electrice, ci în trecerea economiei ţării la o bază tehnică nouă, de producţie modernă, pe scară largă.

Electrificarea Uniunii Sovietice, care s-a dezvoltat în anii planurilor cincinale staliniste, se bazează pe următoarele principii. Electrificarea este o parte organică, foarte importantă, a dezvoltării planice a economiei socialiste. Amplasarea geografică a centralelor electrice trebuie să asigure prin

---

*) Directivele Congresului al XIX-lea al Partidului cu privire la cel de al cincilea plan cincinal de dezvoltare a U.R.S.S., pe anii 1951—1955, E.P.L.P., 1952, pag. 21.

toate mijloacele creșterea continuă a forțelor de producție ale țării. Electrificarea industriei, agriculturii și a transporturilor, mărește în mod simțitor productivitatea muncii, pe baza mecanizării și automatizării proceselor de fabricație. Pe măsura construirii de centrale electrice raionale, acestea se cuplează, pentru formarea unui sistem electric, fapt care înlesnește amplasarea întreprinderilor industriale.

Construcția de noi centrale hidroelectrice puternice în regiunea Volgii, în Asia Centrală, în Ucraina, în Siberia și conexarea tuturor centralelor electrice din partea europeană a Uniunii Sovietice, prevăzută în hotărîrile guvernului, nu este numai o măsură gigantică luată de Uniunea Sovietică pentru a merge înainte în transformarea socialistă a naturii, prin irigarea pustiurilor și a regiunilor secetoase și prin electrificarea agriculturii, ci constituie un nou și important pas gigantic în opera de construire a bazei tehnico-materiale a comunismului.

Cantitatea de energie electrică utilizată în procesele tehnologice a crescut în U.R.S.S. de la 2%, la începutul primului plan cincinal în anul 1930, la 18—20% in anul 1940, în comparație cu consumul total de energie în industrie.

Electricitatea se utilizează în tehnologia chimică la procesele bazate pe electroliză (descompunere și sinteză), pe electrotermie (pentru încălzire, topire, sublimare etc.), cum și la procesele bazate pe fenomene electromagnetice (pentru cuptoare cu arc și de inducție, pentru separarea substanțelor cu permeabilitate magnetică de substanțele lipsite de această proprietate etc.). Descărcările electrostatice se utilizează pentru depunerea ceților și a pulberilor. Fenomenele electrono-ionice și fotoelectrice se utilizează pentru control, semnalizare, comandă la distanță etc.

In procesele tehnologice se utilizează curentul continuu și alternativ, cu diferiți parametri. Atunci cînd este posibilă utilizarea atit a curentului alternativ, cît și a curentului continuu, din considerații economice se folosește curentul alternativ.

Cîmpurile și descărcările electromagnetice și electrostatice se utilizează pentru moment în industrie în proporții relativ mici (în afară de filtre electrice). Prin experiențele efectuate în ultimii ani s-a constatat că diferitele descărcări electrice (scîntei, luminiscență, descărcări lente, în cruce etc.) au influență asupra desfășurării unei serii de reacții chimice. Se studiază posibilitatea utilizării descărcărilor electrice pentru activarea și accelerarea reacțiilor chimice.

Cum se știe, obținerea oxidului de azot în arcul electric, din azotul și oxigenul atmosferic, urmată de obținerea acidului azotic, a fost realizată încă la sfîrșitul secolului al XVIII-lea și a găsit o largă aplicare în industrie la începutul secolului al XX-lea (înainte de introducerea unor procese mai economice de sinteză a amoniacului și de oxidare a acestuia la acid azotic). Pînă în ultimul timp, se continuă experiențele de utilizare a descărcărilor electrice (în cruce etc) la sinteza acidului azotic, pentru a mări rentabilitatea acestui proces și randamentul de produs finit. Se cunoaște un procedeu de obținere a ozonului din oxigenul atmosferic prin descărcări electrice. Pe cale experimentală, s-a stabilit că, prin același procedeu, bioxidul de sulf poate fi oxidat la trioxid. Metanul și o serie de produse petroliere se cracheazǎ în arcul electric, obținîndu-se acetilenă etc.

Unele procese tehnologice se realizează prin combinarea acțiunii electricității și a căldurii, asupra reactanților.

Energia termică se aplică pe scară largă în procesele de tehnologie chimică, nu numai pentru încălzire, răcire, evaporare, distilare, uscare, calcinare, vitrificare, topire și alte operații asemănătoare, ci și pentru realizarea

directă a reacțiilor endotermice, care necesită un aport de căldură din exterior.

Deoarece temperatura este una din pîrghiile principale cu ajutorul cărora poate fi variată viteza proceselor chimice, problemele creării unui regim termic optim și a construirii aparaturii corespunzătoare joacă un rol de o importanță excepțională în tehnologia chimică.

In uzinele chimice, o cantitate considerabilă de energie termică se consumă pentru a obține aburul.

Energia termică se obține, în majoritatea cazurilor, prin reacțiile de oxidare sau de ardere a combustibilului sau a materiei prime, mai rar prin transformarea energiei electrice, iar în cazuri foarte rare — prin transformarea energiei mecanice.

Energia care se degajă în cursul reacțiilor exotermice, deși este utilizată în numeroase procese industriale, totuși, cantitatea totală de energie, utilizată în acest mod, este foarte mică, în comparație cu utilizarea altor feluri de energie. In cadrul unei serii de procese tehnologice, căldura degajată prin reacțiile exotermice este folosită pentru a încălzi, pînă la temperatura necesară, noi cantități de reactanți, care intră în reacție. Acest procedeu se aplică, de exemplu, la oxidarea bioxidului de sulf în fabricarea acidului sulfuric de contact, la oxidarea amoniacului pentru a obține acid azotic etc. Trebuie menționat însă că, în practica industrială, cantități foarte mari din energia care se degajă în cursul reacțiilor exotermice, se pierd încă.

Energia mecanică găsește o largă utilizare în procesul tehnologic, în special la operații fizice auxiliare, de exemplu, la concasarea, măcinarea și brichetarea materiei prime; la clasarea materialelor după dimensiunile bucăților, la amestecarea reactanților, la separarea fazelor prin filtrare, centrifugare etc.

Energia chimică se utilizează în pilele galvanice și în acumulatoare. Aceste surse de energie vor deveni de mare importanță după perfecționarea procedeelor de fabricare a lor, deoarece, pe bază de considerații teoretice, se poate conta pe un randament mare, în special în cazul reacțiilor reversibile. De exemplu, dacă oxidarea reversibilă a cărbunelui ar putea fi realizată în elementele galvanice, atunci randamentul, raportat la energia electrică a acestui proces, s-ar putea ridica la 65—70%. Cu titlul de comparație, se menționează că randamentul unei mașini cu abur, cu o supraîncălzire înaintată a aburului, nu depășește 28—30%, iar randamentul motorului cu ardere internă este de 35%.

De asemenea, în momentul de față, energia chimică a explozivilor se folosește în măsură foarte mică pentru scopuri industriale (în lucrările de minerit — la extracția minereurilor; în agricultură — la desrădăcinarea cioturilor și rădăcinilor; la lucrările de construcție etc.).

O cantitate imensă de energie chimică poate fi folosită prin utilizarea energiei intraatomice: 1 atom-gram de orice substanță posedă o rezervă de energie de $9 \cdot 10^{20}$ erg. Cu alte cuvinte, 1 g de orice substanță conține o cantitate de energie egală cu 25 milioane kWh. Această energie este conținută în special în nucleul atomic.

In comparație cu această imensă rezervă de energie, orice variație de energie care însoțește procesele fizice și chimice obișnuite (nenucleare) este infimă. Utilizarea unei părți a acestor rezerve enorme de energie în energetica industrială și în tehnologie este o problemă de actualitate a științei și a tehnicii contemporane, care a dat în acest domeniu rezultate practice (utilizarea căldurii degajate în instalațiile pentru desagregarea nucleului atomic).

Energia chimică se acumulează şi se consumă şi în procesele biochimice, care se desfăşoară în celulele vegetalelor.

Procesele biochimice stau la baza unei serii de importante industrii alimentare (obţinerea drojdiei, panificaţia, fabricarea spirtului, fabricarea berii, obţinerea vinului, ceaiului, tutunului), cum şi la fabricarea acetonei, acizilor acetic, citric, lactic şi butiric, a procesului de topire a inului etc. Aceste procese se produc datorită activităţii microorganismelor şi a fermenţilor, care joacă rolul unor catalizatori.

Pe cale biochimică, pot fi realizate diferite reacţii de oxidare şi reducere, de hidratare şi deshidratare, de descompunere, de polimerizare şi de sinteză. Se redau cîteva exemple. Azotobacteriile asimilează azotul atmosferic, la temperatura obişnuită şi la presiunea normală; în industrie, însă pentru sinteza acidului azotic şi a amoniacului, se utilizează temperaturi şi presiuni înalte. După cum se ştie, combinarea azotului atmosferic cu ajutorul bacteriilor, de către leguminoase, trifoi, lucernă, lupin şi alte aşa-numite „îngrăşăminte verzi", se foloseşte pe larg în practica agricolă. Totuşi, pînă în momentul de faţă, problema reproducerii tehnice a unui astfel de proces cu ajutorul fermenţilor (experienţele lui A. N. Bah şi alţii) rămîne nerezolvată. Pulberea de cărbune poate fi oxidată cu ajutorul unui microorganism, diplococul, pînă la bioxid de carbon, cu degajare de căldură, fenomen care, în unele cazuri, are ca urmare autoaprinderea cărbunelui în timpul depozitării. Oxidul de carbon poate fi oxidat de asemenea, cu ajutorul microorganismelor, la bioxid de carbon. Există microorganisme care favorizează oxidarea pînă la bioxid de carbon a hidrocarburilor alifatice, fără a afecta hidrocarburile ciclice (naftenele).

Utilizînd diferiţi fermenţi, din aceiaşi reactanţi se pot obţine produse diferite; de exemplu, din zahărul de trestie se poate obţine, în funcţie de fermenţii utilizaţi, fie alcool, fie acetonă, fie acid lactic etc.

In ciuda posibilităţilor largi pe care biochimia le deschide industriilor alimentară şi chimică, aplicarea ei în practică se limitează, pînă în momentul de faţă, la un număr relativ mic de industrii. Acest lucru se explică prin viteza extrem de mică a unor procese biochimice, prin necesitatea de a respecta condiţii stricte de temperatură, de pH, condiţii de puritate a microorganismelor utilizate în industrie etc., cum şi prin cunoaşterea insuficientă a unei serii de domenii ale biochimiei industriale.

Alături de viteza redusă a unor procese biochimice, trebuie scoasă în relief viteza mare a unei serii de alte procese; de exemplu, fermentul lactază scindează în cursul unei singure ore o cantitate de lactoză de sute de ori mai mare decît acidul clorhidric. Un singur gram de ferment invertază poate inverti o tonă de zaharoză etc.

Modul relativ simplu de realizare a proceselor biochimice, capacitatea imensă a microorganismelor de a se înmulţi şi capacitatea uriaşă de producţie a unei serii de procese fermentative, permit să se întrevadă o mare dezvoltare a metodelor biochimice în industrie.

Sub influenţa energiei radiante (a luminii), au loc procese fotochimice, care sînt de mare importanţă în viaţa regnului vegetal *) şi sînt utilizate în fotografie **); în tehnologia chimică, ele se folosesc într-un număr redus de procese. Datorită faptului că în ultimii ani bazele teoretice ale fotochimiei au devenit din ce în ce mai largi, este de aşteptat ca aplicarea fotochimiei să se extindă într-o serie de domenii noi ale tehnicii, în special pentru acumularea energiei solare, cum şi pentru activarea reacţiilor înlănţuite (fotocataliza)***) şi pentru modificarea sensului unor reacţii. De exemplu, etil-

*) Procesele de fotosinteză sau de asimilare a bioxidului de carbon constau în formarea substanţelor organice în frunzele verzi, din apă şi din bioxidul de carbon din aer, cu ajutorul energiei luminoase. Datorită acestui proces, în plante şi în combustibilul solid se acumulează rezerve de energie solară.

**) În special descompunerea fotochimică a halogenurilor de argint.

***) Din reacţiile înlănţuite face parte, de exemplu, formarea fotochimică a HCl din H_2 şi Cl_2, a HBr din H_2 şi Br_2, oxidarea sulfiţilor la sulfaţi, oxidarea alcoolilor cu chinonă, descompunerea unei serii de combinaţii organice halogenate etc.

benzenul nu reacționează cu bromul la întuneric, în timp ce la lumina solară se formează foarte repede $C_6H_5C_2H_4Br$; prin acțiunea clorului asupra toluenului la lumină, sau la iluminarea cu o lampă de mercur, se obține clorura de benzil $C_6H_5CH_2Cl$, iar la întuneric clor-toluenul $C_6H_4ClCH_3$. În prezent, se execută pe cale fotochimică halogenarea unui număr mare de combinații organice (astfel se obține, de exemplu, diclor-etanul, hexaclor-ciclohexanul etc.), se face sulfoclorurarea hidrocarburilor parafinice pentru a obține detergenți.

Reacțiile fotochimice, care sînt însoțite de degajare de electroni din molecule neutre, amintesc, într-o anumită măsură, procesele radioactive. Cum se știe, radiul și substanțele radioactive, aflîndu-se în stare de dezagregare lentă, degajă cantități mari de energie, care pînă în prezent nu sînt utilizate (dacă nu se ține seamă de aplicarea în medicină și în lucrările științifice). Radioactivitatea artificială a izotopilor majorității elementelor (care apare în urma bombardării lor cu particule elementare), descoperită în ultimul timp, se utilizează pentru moment, de asemenea, numai pentru cercetări. Totuși, în viitorul apropiat, în urma perfecționării aparaturii și a ieftinirii fabricării izotopilor, utilizarea lor în practică se va extinde.

Celulele fotoelectrice, care se răspîndesc repede în cele mai diferite domenii ale tehnicii, merită o atenție deosebită. În aceste celule, energia radiantă este transformată în energie electrică. În prezent, celulele fotoelectrice se introduc pe larg în domeniul controlului automat, în domeniul semnalizării și al reglării proceselor tehnologice. Celulele fotoelectrice se utilizează, de asemenea, pentru a separa substanțele în raport cu culoarea și cu luciul lor.

Sursele și rezervele de energie

Resursele industriale de energie sînt formate, în special, din rezervele de cărbuni, de țiței, gaze naturale, turbe, șisturi bituminoase, cum și din masivele de păduri, din energia hidraulică și, în parte, din energia eoliană.

În ce privește rezervele inepuizabile de energie atomică, proporțiile și ritmurile utilizării acestei energii în industrie depind de o serie de condiții: de resursele de materie primă inițială (în special uraniu și toriu), de tehnica și costul prelucrării acestei materii prime, de metodele de transformare și de utilizare a energiei, de securitatea muncii și de alți factori tehnico-economici. Nu există, însă, nici o îndoială că energia atomică deschide posibilitatea de a obține temperaturi supraînalte, a căror limită va fi determinată numai de stabilitatea termică a materialului din care se confecționează aparatura. Energia atomică va permite să se realizeze noi reacții nucleare de descompunere, de sinteză și de transformare a elementelor, de obținere a unui număr mare de izotopi (inclusiv izotopii radioactivi) și va extinde posibilitatea utilizării radiațiilor radioactive puternice și a radiațiilor mai slabe. În afară de aceasta, la obținerea izotopilor prin bombardarea elementelor radioactive cu particule elementare rapide, se degajă o cantitate foarte mare de căldură care, acumulată (în apă caldă, în abur și alți agenți termici), poate fi utilizată în industrie.

Tehnica este preocupată de mult timp de problema foarte interesantă a acumulării directe și a utilizării radiațiilor solare. Trebuie menționat, însă,

că heliotehnica *) nu a soluționat încă această problemă în mod destul de rentabil și de rațional sub aspectul tehnic **). Nu sînt încă limpezi nici perspectivele utilizării căldurii pămîntului, a diferențelor dintre temperatura aerului și a apei, cum și a diferențelor dintre temperatura apei de la suprafața și de la adîncimea mărilor nordice, energia curenților marini etc.

Trebuie menționată utilizarea directă a energiei solare, aplicată pe larg în industria chimică la evaporarea saramurilor marine și a celor din lacuri, în scopul cristalizării sărurilor de potasiu, de sodiu, de magneziu etc., la încălzirea și distilarea apei, iar în țările calde, de asemenea, la uscarea materiei prime vegetale, la deshidratarea sărurilor minerale și la unele produse organice.

După date din anul 1930 ***), din studierea resurselor de combustibili și a resurselor de energie hidraulică ale pămîntului, rezultă că peste 90% revin cărbunilor și circa 0,2% țițeiului. Trebuie menționat că proporția în care țițeiul participă azi la producția mondială de energie se apropie de 20% și crește repede.

Uniunea Sovietică posedă rezerve energetice imense. U.R.S.S. ocupă primul loc în lume în ce privește resursele de țiței, turbă și lemn și al doilea loc în privința resurselor de cărbuni. Resursele de gaze naturale (care conțin în special metan) și zăcămintele de șisturi bituminoase din U.R.S.S. sînt imense. In privința resurselor potențiale ale energiei hidraulice, U.R.S.S. ocupă, de asemenea, unul din primele locuri din lume.

Economia și utilizarea rațională a energiei

Caracterul limitat al resurselor naturale de combustibili, costul mare al amenajării de centrale electrice, lipsa și prețul ridicat al energiei electrice în unele regiuni, determină importanța imensă pentru economia națională a problemelor energetice și a valorificării raționale a resurselor de energie. Problemele care se ridică, în lupta cu toate felurile de pierderi de energie și pentru utilizarea maximă a deșeurilor energetice, sînt foarte actuale pentru industria chimică, deoarece în multe industrii chimice se consumă cantități foarte mari de energie electrică.

Consumul mediu de energie electrică în fabricațiile chimice, în care se consumă cantitățile cele mai mari de energie (în kW pentru 1 t de produs), este:

Aluminiu	18 500 — 24 000
Magneziu	16 000 — 22 000
Fontă (în furnalul electric)	2 000 — 3 000
Oțel (elaborat în cuptor electric)	500 — 700
Feromangan (80%)	6 000 — 7 000
Ferosiliciu (45—75%)	5 000 — 8 000
Carbură de calciu	2 700 — 3 200
Carbură de siliciu (carborund)	8 000 — 10 000
Fosfor	14 000 — 20 000
Acid fosforic din fosfor ****)	5 000
Clor și sodă caustică (1 t de clor și cantitatea echivalentă de sodă caustică)	2 700
Amoniac sintetic din hidrogen electrolitic	15 000

*) Helios — soare (în limba greacă).

**) In momentul de față funcționează instalații bazate pe reflectarea razelor în oglinzi parabolice, pe încălzirea aerului și a apei (în turbine și cazane de aer), pe fenomene termoelectrice.

***) După anul 1930, nu s-au calculat resursele energetice ale pămîntului.

****) Inclusiv energia electrică necesară pentru obținerea produsului intermediar (fosfor, carbură de calciu etc.).

Acid acetic din acetilenă *)	5 500
Cauciuc sintetic din acetilenă *)	15 000
Mătase acetat	20 000
Alcool metilic sintetic	2 100

Condiţiile utilizării raţionale a combustibilului pentru scopuri energetice sînt examinate în lucrările speciale de energie şi de termotehnică, iar utilizarea chimică a componenţilor valoroşi ai combustibililor se examinează în capitolele corespunzătoare ale lucrării de faţă. Aici, trebuie menţionat încă odată că tehnologia chimică modernă trebuie să considere cărbunele, ţiţeiul, lemnul, nu numai drept combustibili, ci şi ca materii prime complexe, valoroase, din care se poate obţine un număr mare de produse chimice. Valoarea produselor obţinute prin prelucrarea chimică a huilei este de zeci de ori mai mare decît valoarea energiei termice obţinute prin combustia huilei. Acelaşi lucru, însă într-o măsură diferită, este valabil şi pentru ţiţei, lemn şi turbă. De multe ori, un combustibil foarte preţios din punctul de vedere al utilizării lui chimice este ars, deşi ar putea fi înlocuit cu un combustibil de calitate inferioară, sau cu un deşeu combustibil.

O sarcină a chimiştilor sovietici este să lupte pentru valorificarea maximă şi complexă a materialelor combustibile, care trebuie să fie utilizate atît ca materie primă chimică, cît şi drept combustibil, cu alte cuvinte să lupte pentru utilizarea chimico-energetică a resurselor naturale de combustibili minerali. In majoritatea cazurilor, este indicat ca întîi să se extragă din aceşti combustibili componenţii chimici valoroşi şi, după aceea, reziduul să fie folosit drept combustibil. Astfel, ţiţeiul nu se utilizează actualmente în U.R.S.S. direct drept combustibil, ci se supune întîi unei prelucrări chimice. Utilizarea complexă chimico-energetică a resurselor de combustibili constă în utilizarea maximă atît a energiei, cît şi a produselor secundare de fabricaţie, ca gaze, zguri etc.

Din consideraţii economice şi de transport, este necesar ca în industrie să fie utilizate, pe cît posibil peste tot, resursele energetice locale şi deşeurile de fabricaţie. Datorită acestui fapt, în ultimii ani se acordă o atenţie deosebită utilizării combustibililor locali greu transportabili, ca ligniţii, turba şi şisturile bituminoase. Ca resurse locale de combustibil se utilizează, de asemenea, diferitele deşeuri ale agriculturii şi ale prelucrării lemnului (paie, surcele, rumeguş etc.).

De extremă importanţă pentru economia naţională este mărirea, prin toate mijloacele, a randamentului instalaţiilor şi a maşinilor energetice **), utilizarea totală a energiei electrice „libere" în intervalul de timp în care centralele electrice lucrează sub sarcină, a „minimelor" curbelor de sarcină, utilizarea aşa-numitelor resurse energetice industriale secundare, care se obţin fie sub formă de deşeuri energetice, fie sub formă de produse secundare de fabricaţie.

Cum se ştie, într-o serie de industrii chimice, gazele care se degajă din diferitele cuptoare (metalurgice, de cocsificare, de ciment, uscătoare etc.)

---

*) Inclusiv energia electrică necesară pentru obţinerea produsului intermediar (fosfor, carbură de calciu etc.).

**) După datele prof. V. I. Veit, în industria sovietică chiar şi în condiţiile consumului antebelic de energie electrică şi de combustibil, mărirea medie de 1% a randamentului energetic al industriei echivalează cu o economie de circa 1,5 mil. tone de combustibil convenţional pe an. (Analele Acad. de Ştiinţe a U.R.S.S., secţiunea ştiinţe tehnice nr. 8. 1949.

sînt utilizate drept combustibil sau ca agenți transportori de căldură. Astfel, gazul de furnal are o putere calorifică medie de 800—1 000 kcal/m^3, gazul de cocserie — pînă la 4 000—4 500 kcal/m^3. Temperatura gazelor de ardere evacuate din cuptoarele de ciment, din uscătoare etc., variază în limite largi, atingînd în unele industrii cifra de 800—1 200 °C. Utilizarea acestor gaze dă rezultate economice considerabile, în special în sistemul combinatelor industriale. Gazele combustibile sînt arse în cuptoare industriale (preîncălzitoare de aer cu cameră de combustie a gazului, cowpere), în motoarele cu gaze etc. Schimbul de căldură între gazul cald care se evacuează și aerul care intră în cuptor prin peretele aparatului are loc în așa-numitele recuperatoare. Transmiterea căldurii se realizează, de asemenea, în camere speciale cu șicane regeneratoare*), prin care se trec, alternativ, gazele calde și aerul care urmează să fie încălzit.

Căldura gazelor de ardere evacuate poate fi utilizată și în alte schimbătoare de căldură, destinate pentru încălzirea apei, a materiilor prime și a semifabricatelor, cum și pentru evaporare și pentru uscarea produselor finite. Gradul de utilizare a căldurii gazelor poate fi mărit, în unele cazuri, prin recircularea lor prin aparat, de exemplu în uscătoare.

În afară de condițiile fizico-chimice și de construcție a mașinilor și aparatelor, coeficientul de utilizare a energiei în procesele industriale este influențat și de dimensiunile mașinilor și aparatelor (odată cu mărirea dimensiunilor aparatului, scad pierderile relative de căldură, datorite radiației), cum și de respectarea cu strictețe a regimului tehnologic normal.

Pînă în prezent, cantități imense de căldură reziduală rămîn neutilizate în numeroase uzine. Acest lucru se referă nu numai la gazele de ardere evacuate, ci și la lichidele calde, la abur și la alte deșeuri. În acest domeniu, în majoritatea întreprinderilor există posibilități mari pentru inițiativa muncii de raționalizare. În momentul de față, deșeurile termice de „potențial scăzut" (care au o temperatură scăzută) se utilizează la încălzirea**) clădirilor, la obținerea unei cantități echivalentă de frig în mașinile frigorifere prin absorbție, și la o serie de procese tehnologice, ca uscarea, evaporarea etc.

Directivele Congresului al XIX-lea al Partidului cu privire la cel de al cincilea plan cincinal de dezvoltare a U.R.S.S., pe anii 1951—1955, prevăd o continuă creștere a bazei energetice a economiei naționale. Astfel, în decursul acestui plan cincinal, extracția de cărbuni va trebui să crească cu 43%, cea de țiței — cu circa 85%, extracția de turbă — cu circa 27%, cea de șisturi bituminoase — de 2,3 ori, producția de gaze naturale și gaze de sondă, cum și producția de gaze din cărbuni și șisturi bituminoase — cu circa 80%.

În directivele Congresului se arată: „În decurs de cinci ani, capacitatea totală a centralelor electrice să fie sporită de aproximativ două ori, iar a hidrocentralelor de 3 ori... Să se pună în funcțiune mari hidrocentrale, printre care hidrocentrala de la Kuibîșev cu o capacitate de 2 100 000 kW, cum și hidrocentrala de pe Kama, hidrocentralele de la Gorki, Mingheceaur, Ust-Kamenogorsk și altele cu o capacitate totală de 1 916 000 kW... Să se

*) Aceste aparate sînt descrise detaliat în lucrarea „Procese și aparate din tehnologia chimică", cum și în lucrarea de față la pp. 186 și 190.

**) În momentul de față, în U.R.S.S. un număr important de centrale electrice furnizează căldura sub formă de abur și apă caldă, datorită cărui fapt se economisesc milioane de tone de cărbuni.

desfășoare construcția hidrocentralelor de la Stalingrad și Kahovka, și să se înceapă construirea unor noi hidrocentrale mari la Ceboksari pe Volga, la Votkinsk pe Kama, la Buhtarminsk pe Irtiș și a unei serii de alte hidrocentrale mari. Să se înceapă lucrări pentru folosirea resurselor energetice ale riului Angara în vederea dezvoltării industriei de aluminiu, industriei chimice, industriei miniere și altor ramuri ale industriei pe bază de energie electrică ieftină și de resurse locale de materii prime" *).

Se prevede, de asemenea, construcția de centrale termoelectrice și de rețele termice, pentru a realiza pe scară largă încălzirea centrală a orașelor și a întreprinderilor industriale.

BIBLIOGRAFIE

1. *V. V. Scerbina*, Geochimia, Ed. Acad. de Științe a U.R.S.S., 1939.
2. *A. A. Saukov*, Geochimia, Editura Tehnică, 1954.
3. Curs de zăcăminte de minereuri, redactat de *P. M. Tatarinov* și *A. G. Betehtin*, Gostoptehizdat, 1946.
4. *S. M. Iasiukevici*, Prepararea mecanică a minereurilor, Metallurghizdat, 1947.

*) Directivele Congresului al XIX-lea al Partidului cu privire la cel de-al cincilea plan cincinal de dezvoltare a U.R.S.S., pe anii 1951—1955.

CAPITOLUL V

APA ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

1. CARACTERISTICILE APELOR NATURALE ȘI INDUSTRIALE

Industria chimică modernă consumă apă cu anumite caracteristici. Unele uzine chimice mari, de exemplu uzinele cocsochimice, cele de amoniac, de cauciuc sintetic, de produse sodice, rafinăriile de petrol, industria metalurgică etc., utilizează zilnic sute de mii, iar unele întreprinderi milioane de metri cubi de apă *). Afară de aceasta, o serie de industrii impun condiții severe apei utilizate, în ceea ce privește impuritățile solubile și mecanice, conținutul în microorganisme, temperatura apei etc.

ALIMENTAREA CU APĂ

Alimentarea modernă cu apă a intreprinderilor industriale și a centrelor populate constă dintr-un sistem complicat de amenajări diferite pentru obținerea continuă, curățirea și transportul apei spre consumator. Aceste amenajări sînt ele înșile mari întreprinderi industriale, care, pentru economia națională, au o importanță la fel de mare ca și centralele electrice, transportul etc. Familiarizarea detaliată cu intreaga tehnică a alimentării cu apă, cu instalațiile pentru reglarea debitului de apă (baraje, bazine de apă etc.), amenajările pentru captarea apei (puțurile de foraj, captările de apă din rîuri și lacuri, pompele etc.), rezervoarele de presiune, instalațiile pentru epurarea apei, rețeaua de conducte de apă etc., fac obiectul pregătirii inginerilor constructori specializați în alimentare cu apă și canalizare. Trebuie menționat, însă, că problemele condiționării **) apei, cuprinzînd și curățirea și dezinfectarea apelor reziduale industriale și a apelor menajere, fac parte din cercul cunoștințelor care trebuie să le posede inginerii chimiști, deoarece procesele respective sînt, în fond, procese chimico-tehnologice, iar întregul ansamblu de instalații formează, în realitate, o întreprindere pentru obținerea unei ape de bună calitate.

Omenirea cunoaștea aproape cu trei milenii înaintea erei noastre metode de captare a apei, folosindu-se de puțuri, și metode pentru ridicarea apei la înălțime mare, iar, puțin

---

*) De exemplu, pentru sinteza unei tone de amoniac, se consumă între 150 și 450 m³ de apă proaspătă și 60—1 850 m³ de apă recirculată; pentru 1 t de acid sulfuric de contact se consumă 20—22 m³ de apă proaspătă și 80—90 m³ de apă recirculată; pentru 1 t de cauciuc sintetic se consumă 80 m³ de apă proaspătă și 1 500 m³ de apă recirculată; pentru 1 t de mătase viscoză — 1 200 m³ de apă proaspătă și 1 500 m³ de apă recirculată.

**) Prin condiționarea apei se înțelege menținerea continuă a compoziției ei conform condițiilor fixate pentru consum.

mai tîrziu, și transportul apei prin canale, conducte de piatră, de lemn și de argilă*); a urmat apoi dezvoltarea considerabilă a alimentării centralizate cu apă, în acest scop folosindu-se pompe și amenajări primitive pentru epurarea apei, care datează din secolele al XVI-lea și al XVII-lea. In Rusia, primele conducte de alimentare cu apă au fost construite la Kiev (anul 1668), Moscova — la Kremlin (anul 1681) și Petersburg pentru Peterhof și „Letnîi Sad" (anul 1718). Prima conductă generală de apă pentru orașul Moscova a fost amenajată între anii 1779—1804; apa provenea din izvoarele din apropierea satului B. Mîtișci.

Inainte de Marea Revoluție din Octombrie, alimentarea cu apă nu corespundea condițiilor cantitative și calitative ale majorității orașelor și întreprinderilor industriale ale Rusiei; din acest motiv, combaterea epidemiilor și a incendiilor se făcea în mod nesatisfăcător. In U.R.S.S., consumul specific mediu de apă pe zi, pe cap de locuitor, a crescut, în comparație cu consumul antebelic, de circa patru ori. Consumul zilnic de apă, pe cap de locuitor al orașului Moscova, a crescut de la 61 l în anul 1913 la 210 l în anul 1937, iar după construirea canalului Volga-Moscova, el s-a ridicat la 250 l. Planul de reconstruire a rețelei de apă din Moscova prevede o creștere a acestei norme pînă la 600 l. In cursul planurilor cincinale staliniste, în Donbas, Kuzbas, Urali, în regiunea Baku, în Guriev și în numeroase alte regiuni, au fost construite cele mai mari conducte industriale de apă, care asigură alimentarea cu apă, de bună calitate, pe distanță de sute de kilometri.

Inițial, epurarea apei se făcea în interesul ocrotirii sănătății, cum și pentru evitarea formării crustelor și a corodării cazanelor. In ultimele decenii, problemele epurării apei s-au complicat, datorită necesității de a regla cu mare precizie compoziția apelor utilizate ca materii prime la fabricarea produselor pe cale electrochimică, la fabricarea sărurilor, la fabricarea unui mare număr de produse organice, și necesității de a dezinfecta și curăți cantități imense de ape reziduale.

In industria chimică, apa este un solvent și un agent termic larg răspîndit (pentru răcirea și încălzirea substanțelor), un mediu de reacție, materia primă pentru obținerea hidrogenului, a gazului de apă și a diferitelor substanțe hidratate.

Variații neînsemnate ale acidității sau alcalinității apei și existența în aceasta a unor impurități organice și minerale pot avea o influență deosebită asupra desfășurării reacțiilor chimice. Aceste variații se reflectă la efectuarea proceselor de flotație și a unui mare număr de alte procese tehnologice, de exemplu la fabricarea zahărului, a hîrtiei, în industria textilă și a pielăriei. Procesele biochimice de fermentare și procesele de obținere a antibioticelor (penicilină, streptomicină etc.) sînt extrem de sensibile la variațiile acidității apei.

Apele menajere, care de obicei se scurg în rîuri sau în alte bazine de apă, pot conține bacterii patogene, iar apele reziduale industriale pot conține substanțe care fac ca apa să devină nepotabilă, care otrăvesc peștii și aduc daune vegetației.

In condițiile orînduirii socialiste, care urmărește, printre altele, îmbunătățirea vieții populației și a condițiilor de muncă, se acordă o atenție foarte mare problemei epurării apelor reziduale. Hotărîri speciale ale guvernului sovietic obligă toate organizațiile economice să purifice apele reziduale, să păzească sursele de alimentare cu apă și să procedeze astfel, încît puritatea apei potabile să corespundă cerințelor dictate de ocrotirea sănătății.

---

*) Rețele vaste de alimentare cu apă au existat în Egiptul antic, în Babilonia, în Grecia, în Roma, în unele regiuni sărace în apă din Asia Centrală (așa-numitele „chiarize" — amenajări pentru colectarea și transportul apelor freatice), la Cherson și Panticapee (Kerci) — bazine de colectare tăiate în stînci și conducte lungi de argilă — în Georgia și în alte țări.

Schema generală a epurării apei, metodele și numărul de operații, se stabilesc în funcție de compoziția apei, de cerințele consumatorilor și de considerente tehnico-economice. De obicei, epurarea apelor industriale începe cu limpezirea (coagulare, decantare și filtrare), trecîndu-se apoi la operațiile de reducere a durității și, după aceea, la o epurare specială a apei, care constă în separarea sărurilor și a uleiurilor, în degazare, declorurare etc.

Instalațiile cele mai mari și mai moderne, din punct de vedere tehnic, de epurare a apei, utilizează aparate automate pentru dozări, pentru controlul și reglarea procesului tehnologic și au un tablou de comandă pentru comanda de la distanță a proceselor de epurare a apei. Pînă în momentul de față, sînt încă prea puțin automatizate procesele de spălare a filtrelor, de recuperare a reactanților uzați și unele operații auxiliare. Automatizarea acestor operații este o sarcină actuală în domeniul tehnologiei apei.

De obicei, în marile întreprinderi industriale și în orașele mari există conducte separate pentru alimentarea cu apă potabilă, cu apă industrială și cu apă pentru combaterea incendiilor.

Apele naturale

În natură nu există apă chimic pură, liberă de substanțe dizolvate sau de impurități mecanice. Apa evaporată de la suprafața pămîntului se condensează în atmosferă și se întoarce pe pămînt, unde se impurifică, cu produsele de reacție dintre apă și diferiți compuși din sol, cu praf, cu gaze, cu microorganisme și se amestecă cu alte ape.

Apele naturale pot conține în soluție gaze (oxigen, azot, bioxid de carbon, hidrogen sulfurat etc.), săruri (carbonați, cloruri, sulfați, fosfați, azotați și silicați, în special ai metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase), cum și combinații organice — săruri ale acizilor humici, produse de descompunere a proteinelor etc. Apa poate conține impurități atît în soluție, cît și sub formă de particule în suspensie coloidă și particule mai puțin disperse. Unele dintre impuritățile menționate exercită o influență dăunătoare asupra aparaturii chimice, cazanelor cu abur, conductelor etc., provocînd coroziunea și eroziunea metalelor, formarea de cruste, impurificarea aburului, dezvoltarea microorganismelor care provoacă așa-numitele depuneri biologice etc. Acest lucru duce la întreruperi în fabricație, la necesitatea de reparații dese ale utilajului, la micșorarea capacității de producție a aparaturii etc.

În funcție de condițiile de formare și de acumulare, se disting trei forme de ape naturale *).

1. *Apa atmosferică,* precipitată pe suprafața pămîntului sub formă de ploi și de zăpadă. Cu toate că apa atmosferică este cea mai pură, în drumul spre pămînt, în special la trecerea prin atmosfera orașelor și a întreprinderilor industriale, absoarbe nu numai oxigen și bioxid de carbon, ci și hidrogen sulfurat, bioxid și trioxid de sulf, oxizi ai azotului și unele substanțe organice.

2. *Ape subterane,* care se formează în urma filtrării apei atmosferice prin straturile permeabile ale pămîntului și care se acumulează în bazine subterane. Compoziția apelor freatice este foarte diferită și depinde de compoziția pămîntului și a rocilor minerale prin care au trecut. Bioxidul de car-

*) Apa, ca corp mineral, a fost cercetată în mod detailat de renumitul savant sovietic, Acad. V. I. Vernadski. El este autorul singurei monografii din literatura mondială „Istoria apelor naturale", publicată în anul 1934.

bon și oxigenul, dizolvate în apa atmosferică, favorizează intrarea ei în reacție cu multe minerale și substanțe organice, datorită cărui fapt, pe măsura trecerii prin sol, apa se îmbogățește în substanțe solubile, dintre care multe (de exemplu oxigenul și bioxidul de carbon) favorizează, la rîndul lor, dizolvarea ulterioară a rocilor.

De exemplu, carbonații neutri de calciu, de magneziu și de fier insolubili, sub acțiunea bioxidului de carbon trec în săruri acide, ușor solubile. Apele freatice conțin, de asemenea, cloruri și sulfați ai metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase, combinații ale fierului, aluminiului, siliciului și ale multor altor elemente, cum și produse de descompunere ale unor resturi de proveniență animală și vegetală (metan, amoniac, hidrogen sulfurat etc.). Dacă apele freatice conțin cantități mari de săruri și de gaze, ele se numesc ape minerale *). Multe ape minerale se folosesc în scopuri curative. Majoritatea lor conțin bioxid de carbon, oxigen, azot, hidrogen sulfurat și cantități mici de heliu, de argon, de neon și de elemente radioactive.

Datorită filtrării naturale prin straturile de granule mici ale solului, apele nu conțin, de obicei, suspensii solide.

Apele freatice ies la suprafață sub formă de izvoare, de fîntîni arteziene, sau se scot din fîntîni obișnuite, cu ajutorul pompelor.

3. *Ape de suprafață,* care sînt apele dulci ale rîurilor și lacurilor și apele sărate ale mărilor și ale unor lacuri. Compoziția apelor de suprafață se caracterizează prin diversitate și depinde de anotimp, de condițiile solului, de condițiile climaterice și de altele. De obicei, apele dulci de suprafață conțin, cu rare excepții, substanțe dizolvate, în cantitate de maximum 1—2 g/l. În majoritatea cazurilor, apele de suprafață sînt impurificate din cauza inundațiilor și a apelor reziduale.

Apa rîurilor se poate autoepura prin procesele de oxidare care au loc pe seama oxigenului dizolvat în apă. Acest proces se produce sub acțiunea microorganismelor. În urma acestor autoepurări, hidrogenul sulfurat se oxidează la acid sulfuros și sulfuric, care reacționează cu bicarbonații, formînd sărurile corespunzătoare; amoniacul se oxidează la azotați etc.

De obicei, apa lacurilor este mai curată decît cea de rîu, datorită condițiilor mai bune de sedimentare a impurităților solide, cum și faptului că apele reziduale se evacuează rareori în lacuri. Unele lacuri, care conțin cantități mari de săruri în soluție (numite lacuri sărate și amare), se exploatează pentru obținerea de săruri solide, prin evaporarea naturală a soluțiilor saline, în timpul verii, sau prin congelarea lor — în timpul iernii.

Apa mărilor conține o cantitate mai mare de săruri decît celelalte ape de suprafață (formează excepții unele lacuri cu soluții saline foarte concentrate). Ea conține o cantitate apreciabilă de clorură de sodiu, numeroase alte săruri și unele combinații organice. Apa mărilor conține aproape toate elementele cunoscute.

Cercetările în ceea ce privește compoziția apelor diferitelor mări, efectuate de van't Hoff, N. S. Kurnakov, I. A. Kablukov, V. P. Ilinski și alții, au arătat ordinea de separare a diferitelor săruri la evaporarea și congelarea apelor marine. Aceste cercetări au permis să se elaboreze metode raționale

*) Din punct de vedere al conținutului în reziduu uscat, apele minerale se subîmpart în trei grupe: 1) ape cu un conținut redus de minerale, care, după evaporare, conțin 1—2% reziduu uscat; 2) ape cu un conținut mediu de minerale (2—4% reziduu uscat) și 3) ape cu conținut mare de minerale (peste 4% reziduu uscat).

pentru a obține din apa mărilor o serie de cloruri și sulfați, de brom, iod și alte combinații aflate în apele marine și să se aprofundeze geochimia depunerilor sedimentare, în special a zăcămintelor de săruri de potasiu, de sodiu, de magneziu.

Condițiile de calitate impuse apei

Condițiile impuse compoziției și proprietăților apei de către diferitele categorii de consumatori — întreprinderi industriale, cazane de abur, gospodăria comunală etc. — sînt diferite. Din această cauză, pentru a atinge gradul necesar de puritate, se utilizează diferite procedee — de la cele mai simple, pînă la cele mai complicate, precise și costisitoare.

Apa poate conține impurități în soluție, sau sub formă de suspensii mecanice sau coloide. Purificarea apei de suspensiile mecanice (particule mari dispersate), de cele coloide și de o parte sau de totalitatea substanțelor dizolvate, se face în funcție de condițiile tehnice corespunzătoare.

Particulele de substanțe solide, în funcție de greutatea specifică și de dimensiunile lor, sînt de mai multe categorii; unele se depun repede (de exemplu nisipul), altele plutesc la suprafață sau se găsesc în stare de suspensie (suspensiile coloide minerale și organice — particule argiloase sau plancton și produse de descompunere a plantelor și animalelor). În perioadele de inundații și de ploi, cantitatea de particule în suspensie variază mult în apele rîurilor. Impuritățile mecanice și coloide provoacă tulbureala apei.

Impuritățile mecanice pot îngreuia curgerea apei în tuburi și funcționarea aparaturii chimice, datorită depunerilor de particule solide. Impuritățile coloide provoacă spumarea apei în cazane, creșterea umidității aburului și impurificarea lui cu diferite substanțe, ceea ce poate exercita o influență vătămătoare asupra funcționării turbinelor cu abur (acoperirea paletelor cu săruri) și a altor aparate. Este absolut inadmisibil ca apa cu care se alimentează cazanele de presiune înaltă să fie tulbure. Cantitatea de particule solide aflate în suspensie în apă se determină prin filtrarea unei probe printr-un filtru standard și se exprimă în miligrame la litrul de apă. Apa potabilă poate să conțină o cantitate de particule în suspensie de maximum 1—1,5 mg/l, iar pentru multe orașe ea poate să conțină maximum 0,2 mg/l.

Gradul de tulbureală (sau de transparență) a apei se determină vizual, sau cu ajutorul unei celule fotoelectrice. Aparatele folosite pentru măsurat gradul de tulbureală se bazează pe determinarea gradului de transparență a unui strat de apă, prin care trece lumina. Sub un vas de sticlă (un cilindru gradat), în care s-a introdus apa, se așază o foaie de hîrtie scrisă sau cu o cruce. Grosimea stratului de apă, prin care imaginea este încă vizibilă, caracterizează gradul de tulbureală a apei. O altă metodă constă în compararea tulburelii cu etaloane corespunzătoare.

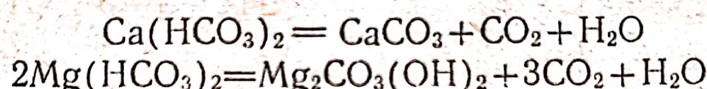
Impuritățile solubile în apă — sărurile, gazele (oxigenul și bioxidul de carbon), substanțele organice — pot determina formarea unei cruste pe pereții interiori ai cazanelor și corodarea metalului din care sînt construite diferitele aparate termice (cazane, evaporatoare, schimbătoare de căldură etc.). Astfel, sulfatul de calciu, bicarbonații și silicații de magneziu și de calciu, dizolvați în apă, pot provoca formarea de crustă pe pereții interiori ai cazanelor. Clorura și sulfatul de magneziu și clorura de calciu, ușor solubile în apă, nu provoacă ele însile formarea crustei; însă, prezența concomitentă a sărurilor de magneziu și a carbonaților solubili (de exemplu car-

bonatul de sodiu) sau a clorurii de calciu și a carbonaților sau a sulfaților (de exemplu, sulfatul de sodiu și sulfatul de magneziu), provoacă formarea crustei. Corodarea metalului poate fi provocată de clorura de sodiu, de clorura de magneziu sau de calciu, de sulfatul de magneziu, de sărurile de amoniu, de oxigen, de bioxidul de carbon și de substanțele organice dizolvate în apă.

Unul din indicii globali ai calității apei este așa-numitul reziduu uscat, respectiv cantitatea de substanțe obținută în urma evaporării apei și a uscării reziduului la 105 . . . 110 °C, exprimată în miligrame la un litru de apă. Pentru determinarea conținutului în componenți minerali ai reziduului, acesta se calcinează, ceea ce are ca rezultat îndepărtarea materiilor organice.

Dintre impuritățile solubile, sărurile de calciu și cele de magneziu determină *duritatea* apei. Se deosebesc: duritatea temporară (determinată de carbonați), duritatea permanentă (datorită altor substanțe decît carbonații) și duritatea totală.

Prin duritate temporară se înțelege conținutul de bicarbonați de calciu și de magneziu din apă; prin fierberea apei, aceștia se precipită sub formă de carbonați neutri sau bazici:



$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$
$$2Mg(HCO_3)_2 = Mg_2CO_3(OH)_2 + 3CO_2 + H_2O$$

Prin duritate permanentă se înțelege conținutul în alte săruri de calciu și de magneziu din apă, care rămîn în aceasta după fierbere (sulfați, cloruri, fosfați, silicați etc.).

Duritatea totală reprezintă suma durității temporare și a durității permanente.

Duritatea apei se măsura înainte în grade; un grad de duritate corespunde unui conținut de 10 mg CaO (sau 7,19 mg MgO) într-un litru de apă. Conform standardului sovietic în vigoare, duritatea apei se exprimă în echivalenți-miligram de calciu și de magneziu la un litru de apă.

Din punct de vedere al durității, apele naturale se clasifică în modul următor:

	Echiv-mg Ca (sau Mg)
Complet lipsită de duritate	0 —1,5
Lipsită de duritate	1,5—3
Apă cu duritate medie	3 —6
Apă dură	6 —10
Apă foarte dură	Peste 10

Conținutul în substanțe organice, care arată dacă apa este potabilă, dacă poate fi păstrată mult timp și dacă poate fi utilizată pentru scopuri tehnice (spumare, coroziune etc.), este, de obicei, determinat de valoarea așa-numitei oxidabilități a apei, exprimată în miligrame $KMnO_4$ consumat la fierberea unui litru de apă timp de 10 min, cu exces de permanganat. Atît în cazul apei tehnice, cît și în cazul apei potabile, oxidabilitatea nu trebuie să depășească 3 mg de oxigen la un litru de apă. Pentru a aprecia dacă apa este potabilă, se determină și impurificarea ei cu bacterii. Numărul de bacterii în 1 cm³ de apă, din conducta urbană de alimentare cu apă, nu trebuie să depășească 20—100. Pentru a constata dacă apa nu este impurificată cu materii fecale, în afară de numărul total de bacterii se determină și con-

ținutul de colibacili *), care se exprimă prin așa-numitul „titru coli", adică prin volumul minim de apă în care se mai identifică colibacilul. O apă corespunzătoare nu trebuie să conțină mai mult decît doi-trei colibacili la litru, adică „titrul coli" trebuie să fie de minimum 300—500 ml.

Pentru a aprecia calitatea tehnică și balneologică a apei, se mai determină și aciditatea sau alcalinitatea ei (pH-ul). La un pH mai mic decît 6,5, apa este acidă, la un pH mai mare decît 7,5, ea este alcalină, la un pH de 6,5—7,5, ea este considerată neutră.

Trebuie menționat că la analiza apei trebuie acordată o deosebită atenție și culorii, mirosului și gustului ei, care semnalează impurificarea cu substanțe organice (în mare parte acizii humici din solurile cu turbă sau mlăștinoase), cu hidrogen sulfurat etc.

Bineînțeles că, în afară de analizele enumerate, laboratoarele trebuie să efectueze, în caz de necesitate, o serie de alte analize, determinînd conținutul în elemente și combinații care trebuie utilizate sau îndepărtate în timpul procesului industrial.

La cercetarea apelor de suprafață, analizele trebuie efectuate de repetate ori, în diferitele anotimpuri și în diferite condiții, deoarece compoziția apelor poate varia în diferite perioade.

2. PROCEDEELE DE EPURARE A APEI

Problemele principale ale epurării apei utilizate în industria chimică sînt: 1) epurarea cu scopul de a înlătura posibilitatea formării de crustă pe pereții cazanelor și a depunerii de nămoluri; 2) neutralizarea și îndepărtarea gazelor, a sărurilor și a substanțelor organice, pentru a evita corodarea metalelor, spumarea apei la încălzire și impurificarea aburului; 3) îndepărtarea impurităților care pot influența nefavorabil mersul procesului tehnologic și calitatea produsului finit.

Prevenirea formării crustei pe pereții cazanelor și a depunerii de nămoluri are, de obicei, o importanță mare la exploatarea aparatelor termice și a conductelor, deoarece crusta reduce conductibilitatea termică a pereților și micșorează diametrul țevilor, ceea ce are ca urmare un consum excesiv de combustibil, arderea țevilor și alte dificultăți și poate constitui chiar o cauză de explozie a cazanului.

Purificarea apelor reziduale urmărește scopuri sanitare și igienice. În caz că apa proaspătă este în cantitate insuficientă, sau dacă lipsește, se ridică problema readucerii apei purificate în circuitul de fabricație.

Separarea impurităților solide din apă se realizează prin decantarea și filtrarea apei printr-un strat de nisip curat și de pietriș, de cocs, sau de criblură.

După decantare și filtrare, apele se supun următoarelor procese chimice și fizico-chimice de epurare: 1) coagularea impurităților coloide; 2) reducerea durității; 3) separarea sărurilor; 4) îndepărtarea gazelor (dezaerare); 5) îndepărtarea impurităților toxice și nocive; 6) sterilizarea.

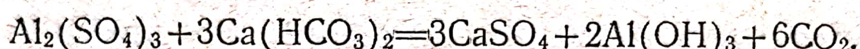
*) Colibacilul caracterizează posibilitatea pătrunderii în apă a bacteriilor patogene (de febră tifoidă etc.).

Aici sînt enumerate o serie de operații mai puțin răspîndite și o serie de metode care se folosesc în special pentru purificarea apelor de scurgere (v. mai jos, pag. 144).

Coagularea impurităților coloide

Coagularea se efectuează prin introducerea unor săruri de metale polivalente, în special sulfat de aluminiu $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ și, mai rar, sulfat feros $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

După dizolvarea în apă, sulfatul de aluminiu reacționează cu carbonații acizi de calciu și de magneziu, formînd hidroxid de aluminiu floconos, sulfat de calciu și de magneziu:

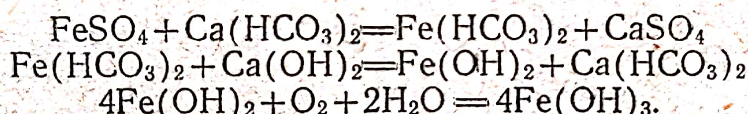


$$Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 = 3CaSO_4 + 2Al(OH)_3 + 6CO_2.$$

Particulele de hidroxid de aluminiu, încărcate cu sarcină electrică pozitivă, neutralizează sarcinile negative ale impurităților coloide, în urma cărui fapt acestea se aglomerează repede între ele, sînt învelite de flocoanele de hidroxid de aluminiu și se depun împreună cu ele.

În cazul unei durități temporare mici, sau în cazul unei acidități excesive, apa se alcalinizează cu sodă, cu hidroxid de sodiu sau cu var, pentru a nu se îngreuia hidroliza sulfatului de aluminiu.

Sulfatul feros reacționează cu carbonații acizi de calciu și de magneziu în alt mod: la început se formează carbonatul acid de fier $Fe(HCO_3)_2$, care se descompune apoi încet, formînd flocoane de $Fe(OH)_2$. Pentru a accelera faza a doua a procesului, în apă se introduce var stins, care se combină cu bioxidul de carbon. Sub acțiunea oxigenului din apă, hidroxidul feros trece în hidroxid feric coloid. Aceste reacții au loc conform următoarelor ecuații:



$$FeSO_4 + Ca(HCO_3)_2 = Fe(HCO_3)_2 + CaSO_4$$
$$Fe(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = Fe(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2$$
$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3.$$

Depunerea particulelor coloide coagulate se face, de obicei, în rezervoare mari, numite decantoare, după care, apa este filtrată prin filtre cu nisip. In multe cazuri, procesul coagulării se suprapune cu procesul decantării apei — pe filtru se depun reactivii de coagulare, o dată cu apa de limpezit. Filtrele se curăță, în mod periodic, de nămoluri și de murdărie, prin spălare cu apă curată, care se introduce în filtru sub presiune, de jos, în sus.

Îndepărtarea sau reducerea durității apei

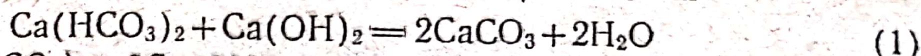
Reducerea durității apei se face prin trecerea ionilor de calciu și de magneziu în precipitat, care apoi se îndepărtează.

Reducerea durității apei poate fi realizată prin încălzirea ei la 100 ... 105 °C, sub agitare; în acest timp, bioxidul de carbon se degajă, iar carbonații de calciu și de magneziu formați, fiind greu solubili, se precipită. Acest procedeu, numit procedeul termic, nu a obținut o răspîndire largă, datorită faptului că procesul decurge încet și din cauza posibilităților reduse de utilizare a acestei metode la ape de o anumită compoziție.

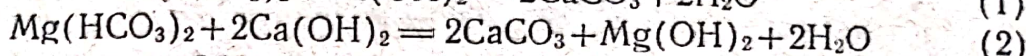
Cele mai răspîndite sînt procedeele chimice, bazate pe legarea ionilor de calciu și magneziu, cu anioni, și pe legarea ionului CO_3 cu un cation, transformîndu-i în combinații greu solubile, care precipită. În acest scop, ca reactivi se utilizează: hidroxidul de calciu, carbonatul de sodiu, hidroxidul de sodiu, fosfatul de sodiu etc.

Mai jos sînt redate reacţiile principale care au loc la reducerea durităţii apei cu ajutorul reactivilor enumeraţi mai sus.

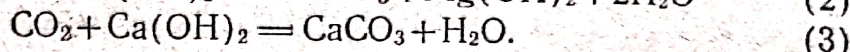
La procedeul *cu var* se utilizează ca reactiv laptele de var:



$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O \quad (1)$$



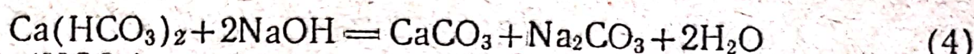
$$Mg(HCO_3)_2 + 2Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + Mg(OH)_2 + 2H_2O \quad (2)$$



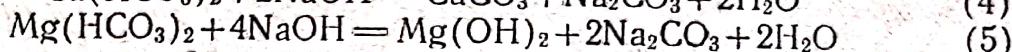
$$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O. \quad (3)$$

În afară de faptul că varul îndepărtează duritatea temporară, el precipită din apă întreaga cantitate de magneziu şi de fier şi provoacă coagularea substanţelor coloide, organice şi anorganice.

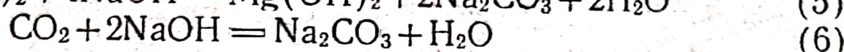
La procedeul cu *hidroxid de sodiu,* reacţiile principale decurg conform ecuaţiilor:



$$Ca(HCO_3)_2 + 2NaOH = CaCO_3 + Na_2CO_3 + 2H_2O \quad (4)$$

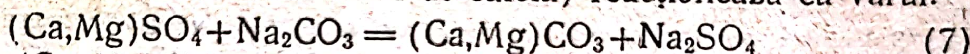


$$Mg(HCO_3)_2 + 4NaOH = Mg(OH)_2 + 2Na_2CO_3 + 2H_2O \quad (5)$$

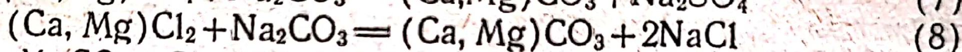


$$CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O \quad (6)$$

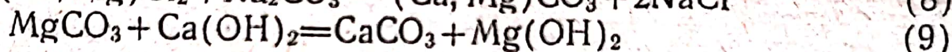
Soda se foloseşte, în majoritatea cazurilor, împreună cu varul sau cu hidroxidul de sodiu, deoarece acestea îndepărtează bine duritatea temporară, iar soda calcinată îndepărtează duritatea permanentă. De exemplu, sulfaţii şi clorurile de calciu şi de magneziu reacţionează cu soda, iar carbonatul de magneziu (mai solubil decît carbonatul de calciu) reacţionează cu varul:



$$(Ca,Mg)SO_4 + Na_2CO_3 = (Ca,Mg)CO_3 + Na_2SO_4 \quad (7)$$



$$(Ca, Mg)Cl_2 + Na_2CO_3 = (Ca, Mg)CO_3 + 2NaCl \quad (8)$$



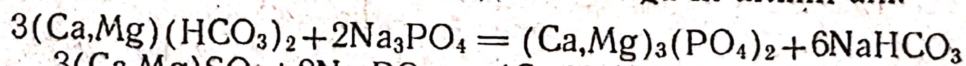
$$MgCO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + Mg(OH)_2 \quad (9)$$

Afară de aceasta, carbonatul de sodiu reacţionează cu bioxidul de carbon, formînd bicarbonat de sodiu solubil în apă.

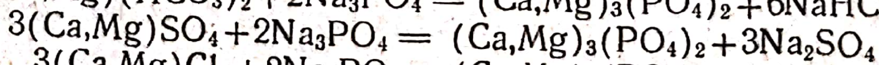
Amestecul de sodă şi de hidroxid de sodiu se utilizează, de obicei, în cazurile cînd apa are o duritate permanentă mare. Cum se vede din ecuaţiile (4) şi (5), la tratarea apei cu hidroxid de sodiu se formează sodă, care apoi reacţionează cu sărurile fără carbonat, conform ecuaţiilor (7) şi (8). Se introduce numai o cantitate de sodă necesară pentru completare.

Procedeele de epurare cu var sînt mai economice, însă necesită instalaţii mari, care adeseori provoacă murdărirea terenului unde se lucrează. Procedeele care utilizează sodă şi hidroxid de sodiu sînt mai simple şi mai curate, însă în majoritatea cazurilor ele sînt mai puţin economice. Cel mai răspîndit procedeu este în prezent cel cu sodă şi var.

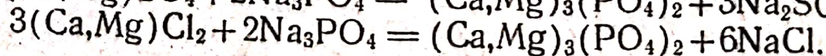
Procedeul de epurare a apei cu ajutorul fosfatului trisodic, care formează precipitate greu solubile cu sărurile care constituie atît duritatea temporară cît şi cea permanentă, a obţinut o răspîndire largă în ultimii ani:



$$3(Ca,Mg)(HCO_3)_2 + 2Na_3PO_4 = (Ca,Mg)_3(PO_4)_2 + 6NaHCO_3$$



$$3(Ca,Mg)SO_4 + 2Na_3PO_4 = (Ca,Mg)_3(PO_4)_2 + 3Na_2SO_4$$



$$3(Ca,Mg)Cl_2 + 2Na_3PO_4 = (Ca,Mg)_3(PO_4)_2 + 6NaCl.$$

Din considerente economice, fosfatul trisodic se foloseşte în special ca adaos la sodă şi la hidroxid de sodiu.

Pentru epurarea apei, afară de reactivii enumeraţi mai sus, în unele cazuri se utilizează şi carbonatul de bariu, aluminatul de bariu etc.

Pentru a accelera procesul de epurare şi pentru a reduce duritatea reziduală a apei, ea se încălzeşte, în multe cazuri, la 70 ... 80 °C (în special apa destinată pentru alimentarea cazanelor).

Aparatura utilizată pentru epurarea apei pe cale chimică constă din bazine de distribuţie cu pereţi verticali, datorită cărora apa, distribuită prin jeturi, intră în aparatele pentru prepararea soluţiilor — a reactivilor — apoi în aparatele de dozare a reactivilor şi în amestecătoare — decantoare (după preîncălzire). De aici, apa intră în filtru şi apoi trece, prin instalaţia de dozare, la consumator.

Multe instalaţii de epurare a apei sînt prevăzute cu o aparatură pentru coagularea impurităţilor coloide — argile, bioxid de siliciu, humaţi (săruri ale acizilor humici) etc. În unele cazuri, operaţia de coagulare se efectuează după depunerea impurităţilor solide.

În unele întreprinderi se utilizează procedee combinate de epurare a apei, de exemplu coagularea prealabilă şi tratarea cu var, urmată de tratarea cu cationiţi de sodiu.

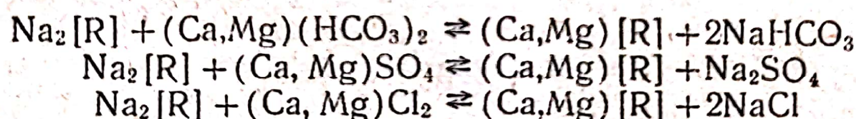
Epurarea apei cu ajutorul schimbătorilor de ioni

Dintre procedeele fizico-chimice de epurare a apei face parte şi reducerea durităţii, cum şi îndepărtarea din ea a altor impurităţi dăunătoare, cu ajutorul aşa-numiţilor schimbători de ioni. Acest procedeu se bazează pe capacitatea unor substanţe solide, greu solubile, de a absorbi din soluţii unii cationi sau anioni şi de a ceda, în schimb, alţii.

În categoria schimbătorilor de ioni (ioniţilor) intră unele substanţe obţinute pe cale sintetică — aşa-numiţii permutiţi *), unele minerale — zeoliţi **), glauconit etc., cum şi substanţe organice — răşini sintetice, cărbune sulfonat etc.

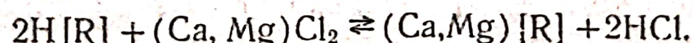
Ioniţii capabili de a substitui cationii din sărurile care se găsesc în soluţie se numesc cationiţi: cei capabili de a substitui anionii — anioniţi.

Dacă partea componentă a ionitului, în afară de ionul alcalin (de exemplu sodiul), se notează cu [R], reacţiile de schimb de ioni care au loc în apă dură pot fi exprimate prin următoarele ecuaţii:



$$Na_2[R] + (Ca,Mg)(HCO_3)_2 \rightleftarrows (Ca,Mg)[R] + 2NaHCO_3$$
$$Na_2[R] + (Ca,Mg)SO_4 \rightleftarrows (Ca,Mg)[R] + Na_2SO_4$$
$$Na_2[R] + (Ca,Mg)Cl_2 \rightleftarrows (Ca,Mg)[R] + 2NaCl$$

Ionii sodiu, potasiu, amoniu, calciu, magneziu etc., pot fi substituiţi în cationit de ionul hidrogen; în acest caz, cationul din soluţie este substituit de ionul hidrogen (aşa-numita cationare H) cu formarea unui acid liber:



$$2H[R] + (Ca,Mg)Cl_2 \rightleftarrows (Ca,Mg)[R] + 2HCl.$$

Reacţiile de schimb de ioni sînt reversibile.

Apa supusă epurării trece printr-un strat de particule solide de schimbători de ioni; aceste particule reţin ionii de impurităţi, iar în schimb cedează

*) Cuvîntul „permutit" provine de la cuvîntul latin permuto — a schimba. Permutitul este un silicat de aluminiu artificial, în care are loc uşor substituirea unui metal prin altul. Permutiţii pot fi fabricaţi prin diferite procedee, din caolin, prin încălzire cu sodă la temperatură înaltă, din nefelin şi alte materii prime.

**) Zeoliţii sînt minerale din grupa aluminosilicaţilor de sodiu-calciu, care se disting printr-o mobilitate neobişnuită a apei incluse în ei (denumită apă „zeolitică"), care se îndepărtează prin încălzire şi se absoarbe din nou uşor, fără modificarea omogenităţii şi a transparenţei cristalului.

soluţiei un număr echivalent de alţi ioni. După epuizare, ionitul se regenerează, prin tratarea cu soluţii de săruri, de acizi sau de baze corespunzătoare.

Procesul de regenerare a cationitului cu clorură de sodiu poate fi reprezentat prin ecuaţia:



$$(Ca,Mg)[R] + 2NaCl \rightleftharpoons Na_2[R] + (Ca,Mg)Cl_2.$$

Pentru reducerea durităţii apei se utilizează cationiţi, care reţin ionii de calciu şi de magneziu şi care cedează soluţiei ioni de sodiu sau de potasiu. Regenerarea acestor cationiţi se efectuează prin trecerea unor soluţii de sare comestibilă, de sodă sau de alte săruri, în urma cărui fapt capacitatea de schimb ionic se restabileşte.

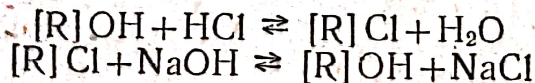
La regenerare, ioniţii se afînează, pentru a preveni aglomerarea şi compactizarea lor, deoarece repartiţia neomogenă a lichidului pe secţiunea filtrului poate provoca micşorarea pronunţată a capacităţii lor de schimb *).

Pe măsura micşorării durităţii, apa se alcalinizează în mare parte, pe seama ionilor alcalini din cationiţi. Utilizînd ulterior această apă pentru alimentarea cazanelor, alcalinitatea ei constituie un dezavantaj, deoarece ea poate provoca spumarea şi intensificarea coroziunii (în special datorită bioxidului de carbon). Pentru a evita acest dezavantaj, se poate proceda în mai multe feluri: 1) apa dură se tratează de la început cu var; 2) apa cu duritate redusă, care conţine o alcalinitate excesivă, se neutralizează cu acid sulfuric sau fosforic şi 3) se utilizează ioniţi H.

Ioniţii se utilizează în special pentru epurarea apelor cu duritate mică, cum şi pentru îndepărtarea altor impurităţi conţinute în cantităţi mici. În acest fel se îndepărtează, de exemplu, fierul din apă; ionii fier sînt substituiţi în acest caz prin ionii calciu ai cationitului. O soluţie de clorură de sodiu poate fi epurată de sărurile de calciu şi de magneziu (pentru obţinerea electrolitică a hidroxidului de sodiu şi a clorului) cu ajutorul unui cationit tratat cu hidroxid de sodiu. În unele cazuri, cu ajutorul cationiţilor se pot extrage din soluţie şi ioni complecşi, de exemplu cationul cupro-amoniacal $[Cu(NH_3)_2]^{++}$ din apele reziduale ale fabricilor de mătase cuproamoniacală.

Anioniţii se utilizează pentru îndepărtarea acizilor şi a resturilor de acizi din apă. Anioniţii pot fi „încărcaţi" cu un ion OH^- prin tratare cu o soluţie diluată de hidroxid alcalin, pentru aşa-numita ionizare OH^-, sau cu un ion CO_3^{--}, sau cu oricare alt anion.

Dacă soluţia care conţine acidul liber se filtrează printr-un ionit OH^-, atunci anionul este reţinut, iar ionul OH^- trece în soluţie şi, cu ionul rezidual H^+, formează apa. De obicei, anionii sînt reţinuţi numai parţial cu ioniţii OH. Reacţiile de reţinere a anionului şi de regenerare a anionitului, care au loc în acest caz, pot fi exprimate prin următoarele ecuaţii aproximative:



$$[R]OH + HCl \rightleftharpoons [R]Cl + H_2O$$
$$[R]Cl + NaOH \rightleftharpoons [R]OH + NaCl$$

---

*) Capacitatea de schimb se măsoară prin cantitatea maximă de oxid de calciu (în % de greutate) care poate fi reţinută de cationit. Capacitatea de schimb se exprimă adeseori în „grade volumetrice": 1 grad volumetric corespunde cantităţii de săruri, din 1 m³ de apă, care produce o duritate de 1 grad, adică 0,36 echiv-mg de Ca sau de Mg. De exemplu, în cazul cînd capacitatea de schimb a unui ionit este de 1,4 grade volumetrice, 1 kg din acest ionit este capabil să micşoreze duritatea unui m³ de apă cu 1,4 „grade volumetrice" sau cu 0,5 echiv-mg de Ca sau de Mg.

In cazurile cînd trebuie să se îndepărteze din soluţie atît cationi, cît şi anioni, se poate aplica ionizarea H—OH, adică tratarea succesivă a soluţiei cu cationiţi şi cu anioniţi, trecînd soluţia prin filtre corespunzătoare. Prin ionizarea H—OH se pot extrage combinaţii care formează ioni complecşi.

Fenomenul schimbului de anioni este mai puţin cercetat şi se utilizează mai rar în tehnică decît schimbul de cationi.

In tehnică se utilizează ca ioniţi minerali, unii silicaţi alcalini de aluminiu, de fier şi de crom, care, după un tratament simplu (calcinare etc.), capătă o capacitate mare de schimb. Din clasa ioniţilor naturali fac parte mineralul larg răspîndit glauconit $(K, Na)_2O \cdot (Al, Fe)_2O_3 \cdot nSiO_2$, caolinit — silicat de aluminiu şi de potasiu, volconscoit — silicat de crom, de fier, de calciu şi de magneziu etc. Se pot utiliza silicaţi de aluminiu sintetici, de exemplu aluminosilicagelul etc. Majoritatea zeoliţilor naturali (afară de granulele de glauconit) sînt prea puţin poroşi; cei sintetici sînt mai poroşi şi, din această cauză, sînt mai eficace. Ioniţii minerali au o capacitate de schimb redusă şi, treptat, sînt înlocuiţi cu ioniţi organici, mai eficace.

In prezent, în industrie se utilizează drept cationiţi cărbunii sulfonaţi, obţinuţi în urma tratării cărbunilor de pămînt cu acid sulfuric concentrat *), cum şi o serie de răşini sintetice (fenolice, rezorcinice, pirogalolice, taninice etc., care conţin grupele hidroxil, carboxil şi sulfonică). Ca anioniţi se utilizează răşini sintetice pe bază de carbamidă (uree), melamină, guanidină, anilină, metafenilen-diamină şi alte răşini sintetice.

Capacitatea de schimb a răşinilor sintetice se cifrează la citeva mii de „grade volumetrice". Unele tipuri de răşini au o acţiune selectivă, reţinînd din soluţie anumiţi ioni, fără a avea vreo influenţă asupra altori ioni.

Numărul de sorturi de răşini schimbătoare de ioni, care au importanţă tehnică, este de multe zeci; se efectuează numeroase lucrări pentru sinteza şi pentru obţinerea unor răşini noi, mai ieftine şi mai eficace, care să poată fi uşor regenerate.

Epurarea apei cu ajutorul răşinilor schimbătoare de ioni (ioniţi) se efectuează în modul următor. Ioniţii organici se mărunţesc (în majoritatea cazurilor, pînă la granule cu dimensiunile de ordinul 0,5—1,5 mm), apoi se depun pe un filtru de nisip de cuarţ, şau de pietriş; prin acest strat de ionit şi nisip se trece apa care trebuie epurată.

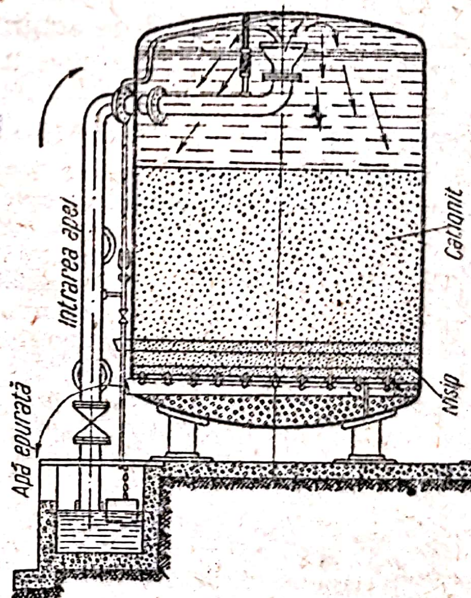


Fig. 28. Filtru cu cationit

In fig. 28 este reprezentat un filtru cu cationit pentru reducerea durităţii apei, iar fig. 29 reprezintă una din schemele relativ simple de epurare chimică şi mecanică a apei.

*) Cationiţii pot fi obţinuţi, de asemenea, din turbă, lemn şi din lignit, prin tratarea acestora cu acid sulfuric concentrat, în anumite condiţii.

Trebuie menționat că utilizarea rășinilor schimbătoare de ioni a adus în ultimii 10 ani un curent nou, progresist, în chimia analitică și în chimia tehnologică a elementelor rare. Utilizînd ioniții, se reușește extragerea elementelor chimice din soluția în care se găsesc în concentrații foarte mici și separarea multor elemente rare. Ioniții au contribuit la dezvoltarea ulterioară a analizei cromatografice, descoperită în anul 1908 de savantul rus M. S. Țvet *). In ultimii ani, metoda cromatografică se utilizează din ce în ce mai mult în analiză tehnică.

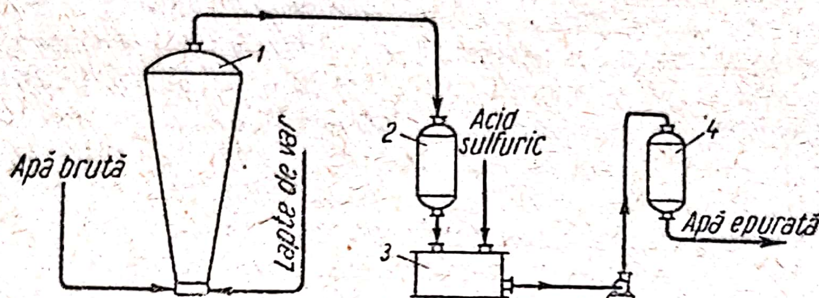


Fig. 29. Schema decarbonizării, a epurării mecanice și a dedurizării apei cu ajutorul unui cationit:

1 — reactor; *2* — filtru mecanic; *3* — rezervor intermediar; *4* — filtru cu cationit

Cu toate că fenomenul schimbului de ioni a fost descoperit cu aproximativ 100 ani în urmă, el a fost aplicat în tehnică, pentru epurarea apei, abia în secolul al XX-lea. Cercetările cele mai profunde în domeniul schimbului de ioni au fost efectuate de agrochimistul rus Acad. K. K. Ghedroiț, care a elaborat teoria capacității de schimb a solurilor. In U.R.S.S., E. N. Gapon a efectuat lucrări valoroase pentru cercetarea proceselor de schimb de ioni, iar F. G. Prohorov, I. M. Kostrikin, A. S. Smirnov și alții **) au studiat prepararea unor noi materiale schimbătoare de ioni.

In prezent nu există încă o teorie unică și unanim admisă a schimbului de ioni. Schimbul de ioni este un proces care decurge la suprafața de despărțire a fazelor solid-lichid, care nu intră în ipotezele obișnuite asupra proceselor de suprafață și de adîncime ale sorbției ***). Cea mai verosimilă teorie este cea a reacției chimice dintre ionit și soluție. Legile schimbului de ioni, studiate în special pentru cationiți, permit să se tragă concluzia că activitatea cationiților se datorește, în principiu, conținutului de acizi slabi (acizi aluminosilicici, acizi sulfonici etc.), a căror ionizare determină apariția unei sarcini electrice negative a suprafeței. Ionii care se găsesc în straturile de adsorbție și de difuziune au o sarcină electrică pozitivă identică. Sarcina totală a cationitului depinde, deci, de numărul de grupe acide din el și de gradul lor de ionizare. Capacitatea fiecărui ionit de a produce schimbul de ioni este în funcție de sarcina lui electrică.

---

*) *M. S. Țvet,* Analiza cromatografică prin adsorbție, Ed. Academiei de Științe a U.R.S.S., 1946.

**) Cei care se interesează de diferitele domenii de utilizare a ioniților și de teoria acțiunii lor se pot documenta în cartea lui *I. E. Apelțin, V. A. Kleaciko, I. I. Lurie* și *A. S. Smirnov,* „Ioniții și utilizarea lor", Standardghiz, 1949, cum și în articolele lui E. Gapon [JOH, 13, 6 (1943), JFH, 15, 5 (1941) etc.].

***) Din procesele de sorbție cu caracter superficial fac parte adsorbția moleculară sau fizică și reacțiile chimice de suprafață (topochimice). Bineînțeles că prin suprafața unui corp solid se înțelege nu numai suprafața lui macroscopică, ci și suprafața microscopică a porilor, canalelor, fisurilor etc. Reacțiile chimice de suprafață se caracterizează prin ireversibilitatea lor, iar procesele fizice de sorbție se caracterizează prin reversibilitate.

In categoria proceselor de sorbție cu caracter de schimb intră: condensarea capilară, chemosorbția, absorbția intercristalină și intermicelară.

Prin analogie cu cationiţii, se consideră că partea activă a anioniţilor este formată din combinaţii cu caracter bazic. Datorită ionizării lor, suprafaţa anionitului se încarcă pozitiv; straturile de difuziune şi de adsorbţie au sarcinile negative ale ionilor hidroxili, care îndeplinesc funcţiile de schimbători de ioni.

Marea majoritate a ioniţilor sînt coloizi (geluri): o mică parte din ei sînt substanţe cristaline sau criptocristale (glauconitul, zeolitul etc.).

Unii cercetători consideră schimbul de ioni ca un proces eterogen, compus dintr-o reacţie chimică, ce are loc în masa ionitului, după legea repartizării ionilor între doi solvenţi (apa şi ionitul); alţii presupun că schimbul de ioni decurge numai în stratul superficial, conform legii acţiunii maselor. In sfîrşit, există o părere conform căreia schimbul de ioni este un proces de adsorbţie.

K. K. Ghedroiţ a stabilit o relaţie între energia de adsorbţie a cationilor şi valenţa şi greutatea atomică a ionului. O dată cu creşterea acestor două valori din urmă, energia schimbului de ioni scade.

S-a dovedit în mod precis că schimbul de ioni are loc în cantităţi echivalente, că reacţia schimbului de ioni este reversibilă şi că între soluţie şi ionit se stabileşte un echilibru dinamic ionic de adsorbţie. Echilibrul ionic este atins mai repede în cazul anionilor, decît în cazul cationilor.

Temperatura exercită o influenţă mică asupra schimbului de cationi şi o influenţă mare asupra schimbului de anioni, în special în cazul răşinilor.

Îndepărtarea din apă a sărurilor şi a gazelor

Apele mărilor şi ale unor lacuri care au un conţinut mare de săruri trebuie neapărat epurate de sărurile aflate în soluţie, pentru a putea fi utilizate în scopuri tehnice şi ca apă potabilă.

Separarea sărurilor trebuie efectuată şi în cazul unor ape mai pure, dacă ele urmează să fie utilizate pentru alimentarea cazanelor de presiune înaltă. În practică, se aplică pe scară largă evaporarea apei şi condensarea ulterioară a aburului prin răcirea lui cu apă, cum şi separarea sărurilor cu ajutorul substanţelor schimbătoare de ioni. Procedeul electrochimic de separare a sărurilor, bazat pe electroliza soluţiei saline, la care metalele se separă la catod şi resturile acide la anod, nu are o răspîndire largă, din considerente economice. Ea se utilizează la purificarea apei destinată pentru prepararea electrolitică a hidrogenului şi a oxigenului.

Adeseori, trebuie să se îndepărteze fierul, în special din apele freatice. Dacă el există sub formă de carbonat acid feros $Fe(HCO_3)_2$, care este o combinaţie instabilă, fierul poate fi uşor îndepărtat prin pulverizarea apei, în care caz sarea acidă se descompune în bioxid de carbon (ce se degajă) şi hidroxid feros (care se oxidează, cu oxigenul din aer, la hidroxid feric). Acesta este insolubil în apă şi se separă prin filtrare. Procesul care se produce în timpul contactului dintre apă şi aer, însoţit de oxidarea impurităţilor, se numeşte aerare.

Dacă fierul se găseşte sub formă de sulfat, atunci, prin tratarea apei cu var, se obţine hidroxid feros $Fe(OH)_2$, apoi, prin aerare, acesta se oxidează la hidroxid feric $Fe(OH)_3$. Humaţii de fier se îndepărtează prin coagulare, în special cu ajutorul sulfatului de aluminiu.

Aerarea apei nu se utilizează numai pentru oxidarea cîtorva impurităţi pe care le conţine, ci şi pentru îndepărtarea gazelor dizolvate în apă: bioxid de carbon, hidrogen sulfurat şi bioxid de sulf. Îndepărtarea acestor gaze este favorizată de ridicarea temperaturii apei, de mărirea suprafeţei de contact a apei cu aerul şi de rarefierea aerului deasupra apei. Aerarea se realizează prin stropirea apei în turnuri de răcire (v. pag. 142), cum şi prin pulverizarea apei sub presiune sau prin trecerea aerului prin apă (barbotare). Gazele

enumerate mai sus pot fi îndepărtate și cu ajutorul absorbanților chimici (trecerea apei printr-un strat de calcar sau de dolomită măcinată, sau prin tratarea cu hidroxid de calciu $Ca(OH)_2$ care se combină cu bioxidul de carbon; ele mai pot fi îndepărtate prin trecerea apei printr-un strat de pilitură de oțel, care se combină cu oxigenul). În centralele electrice, oxigenul se îndepărtează (dezaerare) în special prin introducerea de sulfit de sodiu sau de hidrazină în apa de alimentare a cazanelor.

Sterilizarea apei

Sterilizarea apei are ca scop îndepărtarea bacteriilor patogene, în special în cazul apei potabile și în cazul apei destinate uzului casnic, cum și pentru oxidarea compușilor organici din apele reziduale. În majoritatea cazurilor, sterilizarea se execută după coagularea coloizilor și după decantarea și filtrarea apei.

Cel mai răspîndit procedeu este sterilizarea cu ajutorul clorului (clorinarea); mult mai rar, sterilizarea se realizează cu ajutorul ozonului, obținut în urma trecerii aerului printr-un cîmp de descărcări electrostatice de înaltă tensiune. Foarte rar, se utilizează acțiunea razelor ultraviolete și tratarea cu săruri de argint și de cupru *).

La clorinarea apei are loc oxidarea substanțelor organice, inclusiv a substanțelor care generează celulele bacteriilor. În urma clorinării, bacteriile mor.

De obicei, clorul se introduce în mic exces, față de cantitatea necesară pentru oxidarea substanțelor organice (inclusiv bacteriile), a fierului, a hidrogenului sulfurat și a altor substanțe oxidabile. Conform standardelor, în U.R.S.S. apa din rețeaua de alimentare poate să conțină o cantitate de clor rezidual (nereacționat) de 0,1—0,2 mg/l.

Pentru clorinare se utilizează clor elementar (de obicei din butelii), clorură de var ($CaOCl_2$), sau hipoclorit de calciu $[Ca(OCl)_2]$.

Dacă, pentru mai mare siguranță, la sterilizare se adaugă o cantitate mai mare de clor decît cea prevăzută de standard (de ex. 1—5 mg/l), excesul de clor se îndepărtează cu ajutorul tiosulfatului de sodiu, a sulfitului de sodiu, a bioxidului de sulf sau a sulfatului feros, care sînt oxidate de clor, sau cu ajutorul amoniacului, care leagă clorul în special sub formă de cloramine. Un alt procedeu de declorurare a apei constă în adsorbția clorului cu cărbune activ. Regenerarea cărbunelui se efectuează aproximativ o dată pe lună, prin spălarea filtrului de cărbune cu o soluție de sodă sau de hidroxid de sodiu, încălzită la 80 °C.

Procedeul biologic, ce folosește „un cîmp de irigare“, este larg utilizat pentru purificarea apelor de uz casnic și pentru epurarea unor ape reziduale industriale. Aceste cîmpuri de irigare sînt terenuri afectate special acestui scop și situate în afara orașului sau teritoriului uzinei: apele reziduale sînt dirijate prin conducte de canalizare. Pe suprafața solului rămîn impuritățile solide, apa se filtrează prin sol și, prin conductele de drenare, ea se îndreaptă spre rîuri sau spre alte rezervoare de apă. Substanțele organice se oxidează, amoniacul se volatilizează sau se oxidează **).

---

*) Sterilizarea apei potabile, cu săruri de argint sau cu nisip argintifer, se explică prin adsorbția ionilor de argint de către bacterii (așa-numita acțiune oligodinamică).

**) Procese biochimice și chimice de autoepurare a apei au loc în multe rîuri, lacuri și bălți. Viteza acestui proces depinde de temperatură, de compoziția apei și de o serie de alte condiții.

În ultimul timp, epurarea biologică se efectuează din ce în ce mai des, însă nu în condiții naturale, pe cîmpuri de irigare, ci în condiții create artificial, favorabile dezvoltării activității biologice a bacteriilor. Această epurare biologică se conduce fie în rezervoare închise și în decantoare, fie în filtre biologice deschise. La purificarea biologică a apelor reziduale, se produc procese oxidative (aerobe) de ardere lentă a substanțelor organice. Pentru prelucrarea impurităților insolubile (precipitate) din apele reziduale sau din nămolurile care se formează la purificarea aerobă, se utilizează procesele anaerobe, însoțite de reacții reducătoare, de descompunere a substanțelor organice.

Un dezavantaj important, în cazul utilizării cîmpurilor de irigare, este necesitatea de a dispune de suprafețe mari de teren, care trebuie părăsite după un anumit timp (ce se folosesc de obicei ca suprafețe îngrășate, pentru culturi agricole). Un alt dezavantaj este durata relativ mare a procesului de purificare. Avantajul purificării pe cîmpuri de irigare este eficacitatea acțiunii și simplitatea relativă a operațiilor. Metoda biologică de purificare fără cîmpuri de irigare este mai intensă.

La epurarea și sterilizarea apelor reziduale industriale, diferitele întreprinderi trebuie să adopte procedee specifice de tratare, ținînd seama de varietatea mare a impurităților, de nocivitatea diferită a apelor, cum și de pericolul direct pe care-l prezintă pentru oameni, animale și pentru plante, contactul cu aceste ape reziduale. Bineînțeles că epurarea apelor, de acizi, de fenoli, soluții bisulfitice reziduale, clorură de magneziu și de numeroase alte impurități nocive, necesită, în fiecare caz în parte, o schemă specială de purificare. Din această cauză, este necesar ca într-o serie de cazuri să se asigure din timp, în special la organizarea unor procese chimice noi, elaborarea științifică a procedeului și a schemei de epurare a apelor reziduale, pentru ca la proiectare și la construire să fie prevăzute din timp măsurile necesare.

3. UTILIZAREA APEI DE RECIRCULARE ȘI COMBATEREA FORMĂRII CRUSTEI PE PEREȚII CAZANELOR

Răcirea apei

Studiind problemele apei în întreprinderile industriale, trebuie avut în vedere că, în cazurile cînd sursa de alimentare cu apă este insuficientă, este necesar să se utilizeze așa-numita apă de recirculare, care a trecut deja prin circuitul de fabricație. Pentru aceasta, în majoritatea uzinelor chimice, ea trebuie supusă nu numai unei purificări speciale, ci și unei răciri, cu ajutorul bazinelor de stropire, a turnurilor de răcire, a bazinelor de răcire, iar în unele procese de fabricație este nevoie și de o răcire mai intensă, în aparatură cu schimb de căldură.

Bazinele de stropire sînt rezervoare deschise, deasupra cărora (la o înălțime mică) se montează duze de stropire, prin care apa se pulverizează, sub presiune; în timpul căderii stropilor, apa se răcește. Gradul și viteza de răcire depinde de diferența de temperatură dintre apă și aer, de umiditatea aerului, de intensitatea vîntului și de modul de construcție a dispozitivului de stropire.

Turnurile de răcire (fig. 30) sînt alcătuite din turnuri înalte, în a căror parte superioară intră apa care trebuie răcită, sub formă de stropi și de peli-

cule. Stropirea și distribuția apei se efectuează cu ajutorul unor dispozitive speciale (jgheaburi, vase cu perforații, injectoare, duze etc.). Apa se scurge printr-un dispozitiv de scînduri, de șipci și de grătare de lemn, sau pe pereți și pe panouri verticale. Răcirea are loc datorită diferenței de temperatură dintre apă și aerul care circulă în contracurent cu apa. Tirajul din turn este datorit înălțimii turnului sau este creat artificial — cu ajutorul unui ventilator.

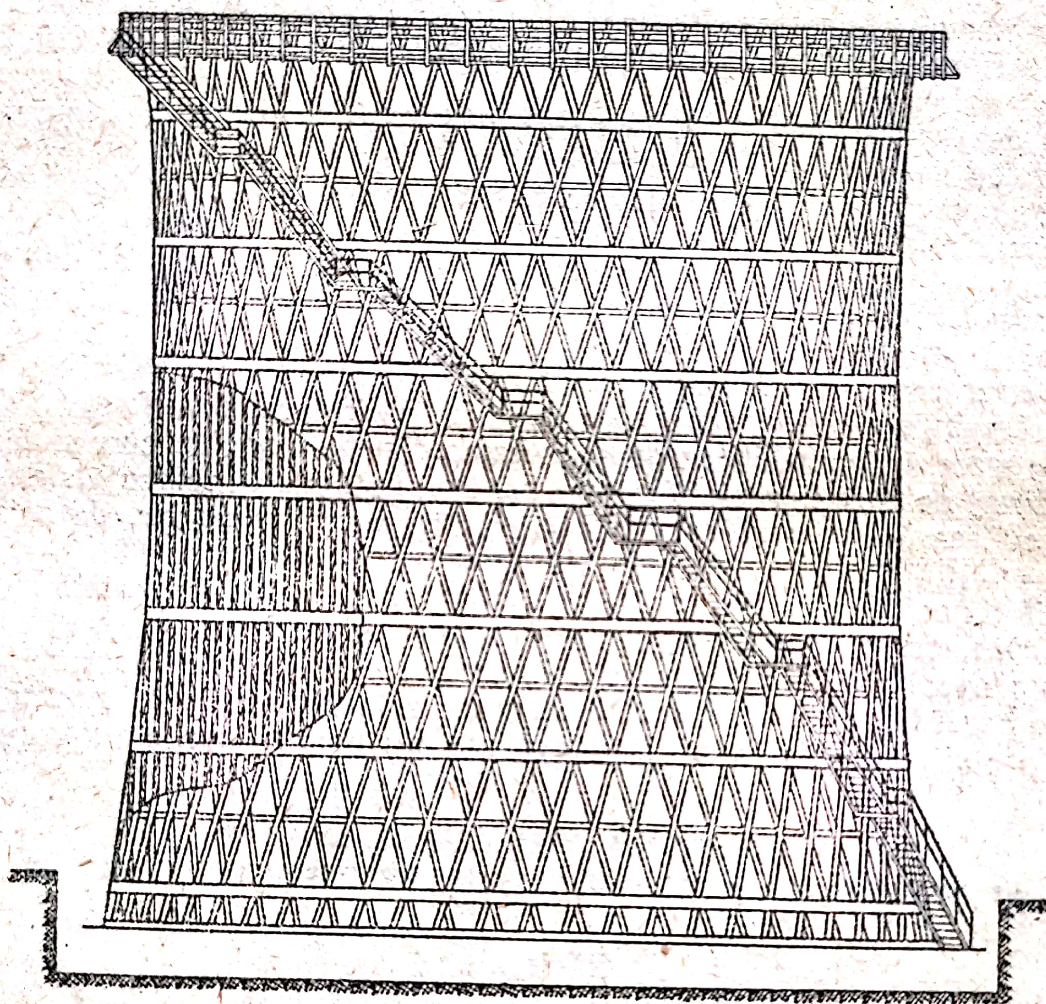


Fig. 30. Turn de răcire pentru apă

Turnurile de răcire pot fi deschise sau închise. Acestea din urmă predomină în industrie. Carcasa turnurilor de răcire este confecționată din lemn *), din oțel sau din beton armat și are, în majoritatea cazurilor, forma unui trunchi de piramidă sau a unui hiperboloid de rotație. Apa care circulă este introdusă pe sus, cu ajutorul unei pompe de presiune. Capacitatea de producție a turnurilor de răcire este de cîteva sute pînă la cîteva mii de metri cubi pe oră.

În bazinele de răcire, apa caldă utilizată se îndreaptă spre un baraj (în apropierea căruia este instalată o priză de apă) și formează un strat care

*) Pentru a evita putrezirea lemnului și pentru a reduce pericolul de incendiu, turnurile de răcire se construiesc, uneori, din lemn impregnat cu substanțe antiseptice (de exemplu combinații organice ale mercurului, fluosilicați, creozot etc.) și substanțe ignifuge (pentaclor-fenolat de sodiu etc.).

se răcește atît datorită evaporării apei din partea de la suprafața stratului, cît și datorită transmiterii căldurii către aerul de la suprafața bazinului, prin convecție.

La aprecierea din punct de vedere economic a procedeelor de răcire și de purificare a apei de recirculare, trebuie să se țină seama de cheltuielile de energie necesare la ridicarea și la pulverizarea apei.

Unele întreprinderi mari (de exemplu, cele metalurgice) utilizează, în total, 6—8% apă proaspătă; restul este apă de recirculare.

Combaterea formării crustei pe pereții cazanelor

În cele de mai sus au fost descrise procedeele de reducere a durității apei și de separare a impurităților dăunătoare din ea, folosite ca măsuri preventive împotriva formării crustei pe pereții cazanelor și a depunerii de nămoluri în interiorul schimbătoarelor de căldură și a conductelor. În multe cazuri, însă, aceste măsuri sînt insuficiente pentru a împiedica complet formarea crustei, și, cu timpul, crusta trebuie îndepărtată prin metode chimice, mecanice și termice.

Afară de reducerea conductibilității termice a pereților aparaturii și afară de consumul suplimentar de combustibil datorită acestui fapt, cum și împiedicarea unei circulații normale a apei, formarea crustei poate duce la supraîncălziri locale, la arderea și explozia cazanelor și a țevilor, adică la avarii periculoase.

Din punct de vedere al compoziției chimice, se deosebesc următoarele feluri de cruste:

1) de carbonați, care conțin în special $CaCO_3$ (mai mult decît 50%), în stare amorfă sau microcristalină compactă;

2) de ghips, care conțin în special $CaSO_4$ (mai mult decît 50%); au forma unei mase microcristaline dure și compacte;

3) de silicați, care conțin minimum 20—25% SiO_2, sub forma unei mase solide, în special amorfă;

4) de silicați de aluminiu, care conțin SiO_2 și Al_2O_3; această crustă se formează în special în cazanele de înaltă presiune;

5) mixte, care conțin un amestec de carbonați de calciu și de magneziu, de sulfat de calciu și de silicați; structura acestor cruste depinde de conținutul relativ al componenților amintiți.

Nămolurile, care se depun din apă sub forma unor mase, constau în mare parte din carbonați și fosfați de calciu și de magneziu.

Cauza principală a formării crustei și a nămolurilor este precipitarea unor săruri puțin solubile din soluțiile lor suprasaturate la cald. Precipită, de asemenea, sărurile care au un coeficient negativ de solubilitate în funcție de temperatură (solubilitatea lor scade la ridicarea temperaturii), de exemplu, $CaSO_4$, $CaSiO_3$ și $MgSiO_3$. Sărurile care au un coeficient pozitiv de solubilitate (de exemplu clorurile și azotații de calciu și de magneziu) pot precipita la răcire.

Descompunerea termică a carbonaților acizi de calciu și de magneziu, cu formarea unor carbonați neutri, puțin solubili, cum și reacțiile de schimb dintre săruri, care duc la formarea unor substanțe mai puțin solubile, de exemplu formarea carbonatului de calciu, în urma reacției dintre sulfatul de calciu și carbonatul de sodiu, constituie cauzele principale ale precipitării.

Viteza de formare a crustei și structura ei urmează legile generale ale formării cristalelor, adică depinde de concentrația soluției, de temperatură, de numărul de germeni de cristalizare, de condițiile de amestecare a soluției și de prezența substanțelor coloide.

O măsură de prevenire împotriva formării crustei, în afară de reducerea durității apei de alimentare, o constituie introducerea în apă a reactivilor care permit ca echilibrul reacției să se deplaseze în sensul precipitării substanțelor, sub forma unui noroi afînat, care poate fi ușor îndepărtat din cazan, prin suflare de aer. Astfel de reactivi sînt: soda, acidul fosforic, fosfații de sodiu etc. Acest procedeu se numește de *corecție*.

Pentru a preveni formarea crustei sau pentru a afîna piatra deja formată, se utilizează „dezincrustanți" care, în majoritatea cazurilor, constau din combinații anorganice sau din amestecuri ale lor cu combinații organice. Dintre substanțele anorganice, cel mai des se utilizează hidroxidul de sodiu, carbonatul de sodiu, fosfatul trisodic, cromatul de sodiu etc; dintre substanțele organice se utilizează mai des materiile tanante, extractul din coajă de stejar, extractul de leșie sulfitică, sărurile acizilor humici, cleiurile etc. Aceste substanțe formează soluții coloide, care împiedică cristalizarea componenților principali ai crustei. Dat fiind că majoritatea dezincrustanților organici sînt coloizi care favorizează mult spumarea apei, ei pot fi utilizați numai pentru cazanele de joasă presiune. În ultimul timp a început să se utilizeze, cu mult succes, hexametafosfatul de sodiu $(NaPO_3)_6$ — un polimer cu aspect sticlos, solubil în apă, al metafosfatului de sodiu — care stabilizează*) soluția suprasaturată de carbonat acid de calciu și previne precipitarea carbonatului de calciu; în unele condiții, el este în măsură chiar să descompună crusta deja formată.

Pentru a îndepărta sau pentru a afîna crusta depusă, se utilizează fie acizi (clorhidric, cromic), în cazul crustei compuse din carbonați, fie săruri alcaline (carbonat de sodiu, fosfat de sodiu etc.), în cazul crustei compuse din fosfați și silicați. În multe cazuri, acțiunea reactivilor mai sus amintiți nu constă în dizolvarea completă a crustei, ci în descompunerea „scheletului" ei, datorită cărui fapt ea se afînează sau se fărîmițează și se evacuează din aparat sub formă de nămol. Reactivii cei mai utilizați sînt fosfații de sodiu; folosirea lor este, însă, împiedicată de durata mare a procesului, ca și de costul relativ ridicat al acestui reactiv. În practică sînt răspîndite, de asemenea, procedeele de spălare a cazanelor cu acizi, utilizîndu-se pasivizatori.

Îndepărtarea mecanică a crustei constă în raderea și îndepărtarea ei cu ajutorul unor prăjini, racleți, perii etc.; spre deosebire de îndepărtarea chimică, cea mecanică necesită oprirea procesului de fabricație sau includerea unui aparat corespunzător și poate duce, uneori, la deteriorarea metalului în locul de unde s-a scos crusta.

4. APELE REZIDUALE ȘI EPURAREA LOR

Apele reziduale ale întreprinderilor industriale și ale gospodăriei comunale se caracterizează prin diversitatea mare a compoziției lor; ele trebuie să fie purificate de impuritățile nocive, în special cînd apele urmează să fie reutilizate.

*) În cazul cînd temperatura apei depășește 40 °C, hexametafosfatul de sodiu nu mai exercită o acțiune stabilizatoare.

O mare parte a apelor reziduale conține o cantitate mai mare de impurități decît apele naturale; multe conțin acizi sau baze libere și substanțe toxice.

Limitele admisibile ale concentrației substanțelor toxice din apele reziduale, scurse la canal sau în bazinele naturale, sînt stabilite pentru fiecare întreprindere industrială, în funcție de condițiile specifice concrete. Pentru o orientare aproximativă, se dau mai jos concentrațiile admisibile ale cîtorva substanțe toxice (în mg/l) în apele reziduale ale uzinelor chimice *):

Acid azotic	30—35	Acid sulfuric	20—30
Amoniac	5	Sulfați	2—3
Benzen	5	Hidrogen sulfurat	1—3
Crezol	5	Sulfură de carbon	1
Cupru	0,1—0,2	Rășini	20—50
Mercaptani	2—5	Acid clorhidric	30—35
Arsen	0,1—0,2	Trinitro-toluen	0,1
Acizi naftenici	5—10	Fenoli	0,001—0,002
Țiței	25—30	Fluor	0,5—1,0
Nichel	1	Clor	0—0,5
Tiocianați	10—50	Crom	0,1—0,2
Mercur	0,005	Cianuri	0,1—0,2
Plumb	0,1—0,2	Zinc	5

Din datele de mai sus reiese că concentrațiile admisibile în substanțe toxice se deosebesc mult între ele. In cazul fenolilor, concentrațiile admise sînt de 0,001—0,002 mg/l, pentru cupru, plumb, arsen, crom, cianuri, trinitro-toluen sînt de 0,1—0,2 mg/l, iar în cazul acizilor azotic, sulfuric și clorhidric, sînt cuprinse între 20 și 35 mg/l. In cazul cînd sînt prezente simultan, mai multe substanțe toxice, normele aproximative indicate trebuie micșorate aproximativ de două ori, pornind de la concentrația admisibilă pentru substanța cea mai nocivă. Adesecori, amestecurile de substanțe nocive sînt mai toxice decît fiecare din aceste substanțe în parte. Unele elemente, de exemplu cuprul, plumbul etc., fac dificilă purificarea biologică a apelor reziduale, împiedicînd procesele oxidative ale bacteriilor.

Trebuie avut în vedere că apele reziduale ale multor ramuri industriale pot provoca corodarea instalațiilor de canalizare, în special a celor construite din oțel și beton. In aceste cazuri, instalația trebuie protejată cu pelicule de acoperire, din lacuri, bitumuri și materiale asemănătoare acestora, iar pompele și celelalte aparate trebuie construite din materiale antiacide și rezistente la alcalii.

Bineînțeles că, în toate cazurile în care este posibil, trebuie să se îndepărteze sau să se reducă la minimum conținutul în substanțe toxice al apelor reziduale, chiar în cursul procesului de fabricație, utilizînd apa, sau reintroducînd apa în circuitul tehnologic. Pe această cale pot fi rezolvate, simultan, atît problemele economice, cît și cele de igienă.

In caz că nu este posibilă îndepărtarea sau recircularea apelor reziduale în procesul de fabricație, trebuie să se realizeze, în mod special, eliminarea otrăvurilor pe care le conțin. Ca exemplu de astfel de procedee speciale de epurare, se menționează separarea fenolilor din apele reziduale ale uzinelor cocsochimice și ale instalațiilor generatoare de gaze.

Un procedeu vechi, răspîndit, este tratarea apelor care conțin fenol cu benzen brut, care dizolvă fenolii. Apoi, soluția se neutralizează cu hidroxid de sodiu; fenolatul de sodiu care se formează este o materie primă valoroasă, utilizată în industria chimică. Benzenul purificat de fenoli se întrebuințează din nou la extragerea fenolilor.

*) După datele din lucrarea lui *A. I. Jukov, I. L. Mongait* ș. a., „Proiectarea instalațiilor pentru epurarea apelor reziduale industriale", Stroiizdat, 1949, pag. 8.

Aceste procedee de extracție se bazează pe faptul că substanța (de exemplu fenolul) care se găsește într-un amestec de două lichide nemiscibile (apa și benzenul) se repartizează între ele în mod corespunzător cu solubilitatea ei în aceste lichide. Coeficientul de repartiție K, specific pentru substanța dizolvată dată, este egal cu raportul dintre concentrația substanței dizolvate în solvent (C_1) și concentrația substanței dizolvate în apă (C_2):

$$K=\frac{C_1}{C_2}$$

Ca solvenți pentru epurarea de fenoli a apelor reziduale se utilizează, de cele mai multe ori, uleiuri minerale, benzen, tetraclorură de carbon.

După un alt procedeu, ca solvent al fenolului se utilizează tricresil-fosfatul. Soluția obținută se barbotează la temperatură înaltă, cu abur viu; în urma acestui tratament, tricresil-fosfatul, nevolatil, se recuperează, iar fenolii se antrenează cu vapori de apă; fenolii separați din condensat, în stare concentrată, se distilă sau se neutralizează cu hidroxizi alcalini. De asemenea, fenolii pot fi extrași din apele reziduale prin suflare directă cu abur viu. Apele reziduale de la instalațiile generatoare de gaz se tratează adeseori cu lapte de var. Există și alte procedee de defenolare a apelor reziduale. Prin nici unul din procedeele menționate nu se realizează, însă, o extracție completă a fenolului din apele reziduale (după cele mai bune scheme, se extrage pînă la 97—98%).

Pentru epurarea apelor reziduale, de nitro-benzen și de trinitro-toluen, se utilizează decantarea și filtrarea apei prin filtre de cărbune activ, urmată de neutralizarea ei. Un alt procedeu de îndepărtare a nitro-benzenului constă în antrenarea lui cu abur viu. Anilina și nitro-benzenul pot fi extrase prin dizolvare cu benzen, iar anilina, singură, poate fi extrasă cu uleiuri minerale și cu uleiuri de gudron de huilă.

O problemă foarte importantă și dificilă, care pînă în prezent nu a fost rezolvată complet, o constituie epurarea apelor reziduale din industria hîrtiei și a celulozei și utilizarea completă a părților componente ale leșiilor bisulfitice. Pînă în ultimul timp, pentru precipitarea substanțelor organice din aceste ape reziduale s-au utilizat în special varul și sulfatul de fier; în acest caz se îndepărtează, însă, numai o parte din substanțele organice. O altă parte se îndepărtează prin epurarea biologică, iar restul rămîne în apă. S-au propus numeroase procedee de utilizare a leșiilor bisulfitice reziduale, dintre care au găsit o aplicare industrială procedeele de obținere a alcoolului etilic, prin fermentare*), cum și a drojdiilor furajere, a extractelor tanante, a lianților și adezivilor (fixatori etc.). Datorită cantităților foarte mari de leșii bisulfitice reziduale, care se obțin în industrie, problema epurării și a utilizării lor continuă să fie studiată și astăzi.

Exemplele menționate mai sus arată cît de variate sînt posibilitățile de epurare a apelor reziduale și acelea de utilizare a componenților lor. Din această cauză, multe din aceste probleme continuă să atragă atenția organizațiilor științifice și de producție.

BIBLIOGRAFIE

1. *M. S. Șkrob*, Pregătirea apei, Energoizdat, 1950.
2. *N. N. Gheniev, N. N. Abramov*, Alimentarea cu apă, Stroiizdat, 1944.
3. *M. I. Lapșin*, Chimia și microbiologia apelor potabile și reziduale. Sub redacția lui S. N. Stroganov, Gosstroiizdat, 1938.
4. *V. I. Turcinovici*, Îmbunătățirea calității apei, ONTI, 1935.
5. *I. L. Gordon*, Pregătirea apei pentru instalațiile termoenergetice, Gosenergoizdat, 1940.
6. *I. E. Apelțin, V. A. Cleaciko, I. I. Lurie, A. S. Smirnov*, Ioniții și utilizarea lor, Standardghiz, 1949.
7. *A. I. Jukov, I. L. Mongait* și alții, Proiectarea instalațiilor pentru epurarea apelor reziduale industriale, Stroiizdat, 1949.

*) Dintr-o tonă de leșie bisulfitică reziduală se obțin circa 90 l de alcool etilic.

PARTEA A DOUA

PRELUCRAREA TERMICĂ A COMBUSTIBILILOR

CAPITOLUL VI

COMBUSTIBILUL CA MATERIE PRIMĂ PENTRU PRELUCRAREA TERMICĂ

1. CLASIFICAREA PROCESELOR DE PRELUCRARE TERMICĂ A COMBUSTIBILILOR

Prelucrarea *termică* sau *„pirogenetică"* *) a combustibilului cuprinde procedee de prelucrare chimică a combustibilului solid, lichid și gazos, la temperatură înaltă.

În tabela 6 se redă o caracterizare scurtă a proceselor de prelucrare termică a combustibilului, care se împart în trei grupe:

Prima grupă cuprinde procesele de *piroliză* a combustibilului. Materia primă se încălzește în absența aerului, datorită cărui fapt substanțele complexe, care intră în compoziția sa, se descompun și produsele intermediare de descompunere reacționează între ele. Ca rezultat final se obține un produs solid (cărbune de lemn, semicocs sau cocs) și produse volatile — un amestec de vapori și gaze. Acest amestec se fracționează prin diferite procedee: condensare fracționată, rectificare, dizolvare selectivă, adsorbție sau metode chimice.

Condițiile în care se efectuează procesul de piroliză se aleg în funcție de compoziția materiei prime și în funcție de scopul urmărit. Cum se vede din tabela 6, pentru piroliza lemnului este suficientă o temperatură de 400 . . . 500 °C, în timp ce pentru cracarea metanului, prin care se obține hidrogen și negru de fum, este necesară o temperatură de circa 1 000 °C. Una și aceeași formă de materie primă, de exemplu cărbunii de pămînt, se prelucrează la temperaturi medii (500 . . . 700 °C), ca și la temperaturi înalte (1 000 °C). Primul dintre aceste procese se numește *semicocsificare,* al doilea se numește *cocsificare.*

Din a doua grupă fac parte procesele de *gazificare,* adică de transformare a părții organice a combustibilului în gaze combustibile, prin oxidare parțială cu oxigen sau cu vapori de apă. Toate felurile de combustibil solid și, mai rar, combustibilul lichid, se supun gazificării. Produsele gazificării, care poartă denumirea generală de *gaz de generator,* au o compoziție diferită și se utilizează (în funcție de felul combustibilului, de suflarea cu aer, cu oxigen, sau cu vapori de apă și de condițiile în care s-a efectuat procesul) drept combustibil, sau se supun unui tratament chimic.

Procesele de *hidrogenare distructivă* a combustibilului natural și artificial sînt asemănătoare cu procesele de prelucrare termică a combustibililor. Descompunerea combustibilului, care are loc prin încălzirea lui, este înso-

*) Termenul pirogenetic provine din cuvintele grecești piros — foc și genos — naștere.

Tabela 6

Procesele de prelucrare termică a combustibilului

Procesul	Materia primă	Temperatura procesului, °C	Produsele principale	Utilizarea produselor
1. *Piroliză*				
Carbonizarea și distilarea uscată	Lemn	400...500	Cărbune de lemn	In metalurgie: pentru fabricarea cărbunelui activ
			Alcool metilic, acid acetic, acetonă	Pentru fabricarea substanțelor organice
Semicocsificarea	Turbă	,0...600	Semicocs din turbă	Pentru fabricarea cărbunelui activ și drept combustibil
			Gaze	Drept combustibil
			Gudron	Pentru fabricarea carburanților pentru motoare, a cerurilor, fenolilor etc.
	Cărbune brun și huilă, șisturi bituminoase	500...700	Semicocs	Drept combustibil și pentru gazificare
			Gaze	Drept combustibil
			Gudron	Pentru fabricarea carburanților pentru motoare și alte produse organice
Cocsificarea	Cărbune de pămînt	Circa 1 000	Cocs	In metalurgie și pentru gazificare
			Benzen, toluen, xileni, fenoli, naftalină, baze piridinice etc.	Pentru fabricarea substanțelor organice
			Gaz de cocserie	Drept combustibil, pentru fabricarea hidrogenului și a etilenei
			Amoniac	Pentru fabricarea compușilor azotului
			Sulf	Ca insecticid, fungicid și în alte scopuri
	Șisturi bituminoase	Circa 900	Gaze combustibile	Drept combustibil pentru scopuri menajere

Cracarea	Țiței și produse petroliere	450...750	Benzină și alți produși	Carburanți pentru motoare
			Petrol lampat	Ca material pentru iluminat
			Olefine	Pentru sinteza carburanților pentru motoare și a altor produse organice
			Butadienă	Pentru sinteza cauciucului
			Hidrocarburi aromatice	Pentru fabricarea substanțelor organice
	Gaze naturale: Metan	Circa 1 000	Negru de fum	Pentru fabricarea cauciucului
			Hidrogen	Pentru sinteza amoniacului și a substanțelor organice
	Gaze naturale: Etan, propan, butan	Circa 700	Olefine	Pentru sinteza carburanților pentru motoare și a altor produse organice
2. *Gazificare*	a) Combustibil solid și lichid b) Aer, vapori de apă, oxigen	750...1 500	Gaz de generator	Drept combustibil sau pentru sinteza amoniacului, a combustibililor lichizi și a altor produse organice
3. *Hidrogenare distructivă*	a) Cărbuni minerali, gudroane, produse de distilare a țițeiului b) Hidrogen	450...550 (presiunea 200—700 at)	Hidrocarburi lichide, parafină	Carburanți pentru motoare, uleiuri lubrifiante etc.

țită de reacția dintre produsele intermediare de descompunere și hidrogen; în urma acestei reacții se obțin produse mai bogate în hidrogen decît materia primă. Acest proces, aplicat la combustibilii solizi, duce la fabricarea combustibililor sintetici lichizi.

Înainte de analizarea proceselor de prelucrare termică a combustibilului, care sînt explicate în capitolele următoare, trebuie să fie cunoscute proprietățile diferitelor feluri de combustibili utilizați ca materie primă la prelucrarea termică.

2. LEMNUL

În structura lemnului intră celule vii, cu protoplasmă și nucleu, și celule moarte, al căror interior este umplut cu apă și cu aer. Pînă la 95% din masa lemnului este compusă din celule moarte.

Celulele lignificate ale pereților plantelor constau din trei grupe de substanțe: celuloză, hemiceluloză și lignină. N. I. Nikitin caracterizează locul ocupat de acestea în structura învelișurilor celulare prin următoarele cuvinte: „În pereții celulari ai lemnului, celuloza formează un fel de țesut poros, continuu, cu spații libere extrem de fine și întinse, care comunică între ele. În aceste spații sînt situați componenții amorfi ai pereților celulari, lignina și hemicelulozele, care formează, de asemenea, un sistem mai mult sau mai puțin continuu și care pătrund unul în celălalt“ *).

Lemnul conține 40—50% celuloză. Aceasta este o substanță macromoleculară. Moleculele de celuloză, cu catene lungi, sînt formate din unități care se repetă și care constau din două resturi de glucoză legate între ele. Greutatea moleculară a celulozei nu este determinată precis. Pentru celuloza din lemn s-a determinat, prin una din metode, că greutatea moleculară este de 800 000—1 500 000.

Hemicelulozele ocupă în viața plantelor o poziție intermediară între celuloză și amidon, jucînd atît rolul de substanță de creștere cît și rolul de substanță de rezervă. Conținutul total în hemiceluloze al lemnului variază în limite largi — între 17 și 30% — în funcție de specia și de vîrsta lemnului. Ele se deosebesc, de asemenea, din punct de vedere al compoziției. De exemplu, în lemnul speciilor foioase, hemicelulozele conțin în special pentozani, în timp ce lemnul de pin conține circa 10% pentozani și circa 9% hexozani.

Procesul de lignificare a învelișurilor celulare este legat de apariția ligninei în pereții celulelor. Structura ligninei nu este stabilită precis, pînă în prezent. Ea reprezintă partea din lemn care nu este compusă din hidrați de carbon; în compoziția moleculei ei intră nuclee aromatice și grupe metoxil, hidroxil și carbonil. Înainte, se considera că toate grupele metoxil scindate, din lemn, aparțin ligninei. Această părere s-a dovedit, însă, a fi eronată; s-a stabilit că grupele metoxil intră și în compoziția părții lemnului compusă din hidrați de carbon.

În compoziția lemnului intră pînă la cîteva procente de substanțe care se pot extrage cu solvenți, fără o modificare apreciabilă a compoziției lor. Ele cuprind în special acizi rezinici, materii colorante și taninuri.

În canalele rezinifere ale lemnului de rășinoase se formează o rășină alcătuită în special din terpene $C_{10}H_{16}$ și din acizi rezinici cu formula generală $C_{19}H_{29}COOH$. Conținutul în rășină al lemnului de pin variază între 3

*) *N. I. Nikitin,* Chimia lemnului, Ed. Acad. de Științe a U.R.S.S., 1951, pag. 153.

și 8% (în care intră circa 35% terpene); lemnul de brad conține circa 2% rășină.

Conform analizei elementare, masa organică a lemnului absolut uscat conține 49,5% C, 6,3% H și 44,2% O. Compoziția lui depinde puțin de specia lemnului.

Conținutul în substanțe minerale (cenușa rămasă după arderea lemnului absolut uscat) este de 0,3—1%, raportat la greutatea lemnului.

Ca exemplu, se dă compoziția cenușii de mesteacăn (în % raportate la greutatea lemnului uscat în aer):

CaO	0,15
K_2O	0,03
Na_2O	0,02
MgO	0,02
P_2O_5	0,02
SO_3	0,01
SiO_2	0,01

Fosforul este conținut în special în coaja arborilor. În miezul lemnului, conținutul în fosfor este de la 0,003% (la brad) pînă la 0,007% (la mesteacăn), raportat la greutatea lemnului absolut uscat.

Greutatea specifică reală a lemnului este de circa 1,55 g/cm³ iar greutatea specifică aparentă este de 0,3—0,8 g/cm³.

Umiditatea din lemn este parțial legată de învelișurile celulare, prin condensare capilară și prin adsorbție. Această umiditate se numește higroscopică; umiditatea higroscopică maximă este de 30%, raportată la greutatea lemnului absolut uscat. Umiditatea conținută în cavitățile celulelor lemnului se numește umiditate liberă.

Lemnul verde conține 60—100% apă, raportată la greutatea lemnului absolut uscat. La uscarea lemnului, se evaporă întîi umiditatea liberă, apoi cea higroscopică.

Lemnul uscat la aer conține circa 20% apă, raportată la greutatea lemnului absolut uscat.

Uniunea Sovietică are peste 600 milioane ha de păduri, ocupînd primul loc în lume în ceea ce privește rezervele de lemn. Arborii cei mai răspîndiți în Uniunea Sovietică sînt pinul, care ocupă 23,5% din întreaga suprafață împădurită, bradul — 19,5%, laricele — 23,0% și mesteacănul — 8,7%.

Alături de prelucrarea lemnului pregătit în mod special pentru distilarea uscată, prelucrarea chimică a deșeurilor de exploatare are o mare importanță economică; aceste deșeuri reprezintă pînă la 35% din rezervele de lemn; ele constau din cioate și deșeuri de prelucrare (rumegușul alcătuiește pînă la 12% din lemn). Directivele celui de-al XIX-lea congres al Partidului privitor la cel de-al cincilea plan cincinal al U.R.S.S., pentru anii 1951—1955, prevăd dezvoltarea prin toate mijloacele a industriei lemnului.

3. COMBUSTIBILUL MINERAL SOLID

Originea și clasificarea genetică a combustibilului mineral solid

Combustibilul mineral solid este deosebit de variat din punct de vedere al compoziției și al proprietăților, fapt care se explică prin diversitatea substanțelor inițiale, prin condițiile și prin durata formării combustibilului.

Combustibilul mineral solid s-a format, în special, din plante superioare și din plante microscopice, acvatice, în special din alge. În compoziția plantelor superioare, în afară de celuloză intră hemiceluloze și lignină, rășini, ceruri, substanțe proteice etc. Cerurile sînt un amestec de acizi macromoleculari și de esteri ai acestor acizi, cu alcooli cu moleculă mare. Conținutul în ceruri, rășini și grăsimi este de 2—3% la plante superioare și ajunge la 10% în cazul mușchiului. Algele conțin, în special, grăsimi și ceruri.

În absența oxigenului (în cazul cînd materialele vegetale se acumulează pe fundul bazinelor de apă sau sînt acoperite de aluviuni solide), compoziția elementară a resturilor vegetale variază înspre creșterea conținutului în carbon și micșorarea conținutului în hidrogen și în oxigen.

După concepțiile moderne, toți componenții materialelor inițiale au participat la formarea combustibilului mineral solid, deși, în ceea ce privește hidrații de carbon, nu există teorii precise asupra transformărilor pe care ei le-au suferit în cursul proceselor de încarbonizare.

În anumite condiții, lignina dă substanțe macromoleculare, acizi humici, care, prin transformările ulterioare, dau humine. Aceste combinații intră în compoziția diferitelor clase de cărbuni minerali. Substanțele proteice dau aminoacizi, care pot reacționa parțial cu monozaharidele ce s-au format și pot da combinații heterociclice cu azot, care pot fi identificate în compoziția cărbunilor minerali. Rășinile și cerurile sînt substanțe deosebit de stabile. În condițiile încarbonizării, ele sînt supuse numai parțial polimerizării și decarboxilării. Grăsimile se hidrolizează sub influența fermenților, în care caz glicerina este ușor spălată, iar acizii grași superiori se mențin, fiind combinații stabile. Ei se polimerizează parțial, formînd structuri ciclice, și dau săruri și anhidride ale acizilor.

În urma reacțiilor dintre produsele de transformare a materialelor inițiale, s-au format macromoleculele cărbunilor minerali, care constau din nuclee cu structură aromatică, cu grupe laterale, care, pe lîngă carbon și hidrogen, conțin oxigen, azot și sulf. Nucleele macromoleculelor sînt foarte stabile, însă grupele laterale pot fi ușor scindate. Sub acțiunea unei serii de reactanți asupra cărbunilor, are loc scindarea și descompunerea parțială a grupelor laterale. Solvenții (benzenul, amestecul de benzen și alcool, piridina etc.) extrag din cărbuni un amestec de substanțe care s-au format în urma scindării parțiale a grupelor laterale, amestec care poartă denumirea generală de *bitumuri*.

În funcție de felul combustibilului și de condițiile de prelucrare a acestuia, cantitatea și compoziția bitumurilor sînt diferite. În bitumuri se găsesc hidrocarburi, alcooli, acizi, eteri și alte combinații.

La tratarea bitumului cu eter de petrol, el se descompune în două fracțiuni: *bitum uleios*, care trece în soluție, și *bitum solid*, insolubil. Bitumul uleios este o masă vîscoasă, care se topește la încălzire, fără a se descompune. Bitumul solid este o pulbere de culoare brună închis; la încălzire, el se descompune.

Pentru ilustrare se dau cîteva date asupra randamentului și asupra compoziției elementare a bitumurilor extrase din cărbunii de pămînt cu un randament în materii volatile de circa 22,5%. Bitumul uleios a conținut 88% C, 7% H și 5% O; bitumul solid a conținut pînă la 10% O. Randamentul de bitum uleios a fost de circa 4%, randamentul de bitum solid — puțin mai mic.

Dacă materialul solid, rămas după extragerea bitumurilor din turbă sau din cărbuni bruni, este tratat cu o soluție apoasă diluată de hidroxizi alcalini, în soluție trec *acizi humici*. Acizii humici din turbele tinere (acizii lig-

ninici) conțin grupe metoxilice. La încălzire în gaze inerte, acizii humici încep să se descompună la 165 ... 200 °C, punînd în libertate bioxid de carbon și apă.

Prin încălzire, reziduul rămas după extragerea bitumurilor și a acizilor humici — *cărbunele rezidual* — începe să se descompună la 300 °C.

Prin tratare cu soluții concentrate de hidroxizi alcalini, la temperatură și presiune înaltă, din cărbunele rezidual al cîtorva cărbuni de pămînt se pot extrage *huminele*.

Unii cărbuni nu conțin nici acizi humici, nici humine.

Formele de cărbuni minerali, la formarea cărora au participat în special plante superioare organizate, intră în clasa cărbunilor humici. Cărbuni humici sînt turbele, cărbunii bruni, huilele și antracitul. Din plantele microscopice acvatice s-au format *sapropelitele* (sapropel, în grecește înseamnă nămol putred). Ele cuprind șisturile bituminoase și cărbunii sapropelici.

Compoziția combustibilului dă indicații și asupra vîrstei lui, care este determinată nu numai de timpul care a trecut de la începutul procesului de încarbonizare, ci și de condițiile care au influențat procesele biochimice și chimice la care a fost supus materialul inițial, în perioada transformărilor sale în combustibilul de forma actuală. Aceste condiții sînt, în special, temperatura și presiunea.

Combustibilul cel mai tînăr este turba, apoi urmează cărbunii bruni, și, în fine, huilele și antracitul.

Turbele se caracterizează prin prezența elementelor vegetale care nu au reușit să se descompună și prin conținutul de acizi humici și de săruri ale acizilor humici. *Cărbunii bruni* se caracterizează prin absența elementelor vegetale nedescompuse și prin transformarea parțială a acizilor humici în humine. *Huilele* se caracterizează prin absența acizilor humici.

Experiențele de laborator au dovedit că la presiuni și temperaturi înalte turba se transformă în cărbune brun, apoi în huilă și, în fine, în antracit.

În huile se identifică ingredienți petrografici care formează straturi alternative de cărbune lucios și mat, sau icluziuni de agregate. Ingredientele principale petrografice sînt: fuzit, durit, clarit și vitrit *).

Fuzitul (cărbune fibros) constă, în special, din părți lemnoase vegetale.

Duritul (cărbune mat) este o acumulare de elemente structurale (spori, cuticule, corpuri rășinoase), cimentate cu o masă fără structură.

Claritul (cărbune semimat) se aseamănă din punct de vedere genetic cu duritul; baza lui este o masă, fără structură, de substanțe humice, care conține o cantitate mică de elemente nedescompuse.

Vitritul (cărbune lucios) este o masă amorfă de structură omogenă. El conține rămășițe de structură vegetală.

Fuzitul conține o cantitate mare de substanțe minerale; claritul și vitritul conțin o cantitate foarte mică. Duritul se deosebește prin duritatea sa, iar fuzitul prin fragilitate.

Proprietățile ingredientelor influențează foarte mult comportarea cărbunilor la prelucrarea lor. Capacitatea cărbunilor de a se cocsifica este determinată în special de prezența claritului și a vitritului.

Analiza elementară și tehnică și clasificarea tehnică a combustibilului mineral solid

Compoziția combustibilului poate fi determinată pe baza datelor analizei elementare și tehnice. Analiza elementară determină compoziția *masei organice* a combustibilului.

*) Denumirile provin din cuvintele latine: fusus — întins, durus — dur, clarus — clar, deschis, vitre us — sticlos, transparent, cristalin.

Masa organică se determină ca diferența dintre greutatea cărbunelui și greutatea substanțelor minerale și a umidității. Datorită dificultăților întîmpinate la determinarea substanțelor minerale, acestea se determină ca cenușă. Greutatea cărbunelui, obținută după scăderea greutății cenușii și a umidității, se numește *masă combustibilă* (conținutul în carbon, în hidrogen, oxigen, azot și în sulf combustibil, în % de greutate). Se numește *masă organică convențională* conținutul total în C, H, N și O (întreaga cantitate de sulf se adaugă la balast).

Analiza tehnică include determinarea umidității din combustibil, a conținutului în substanțe minerale și în sulf, a randamentului de materii volatile *) și de cocs.

Compoziția elementară aproximativă și puterea calorifică a masei organice din combustibilul solid mineral sînt redate în tabela 7, în comparație cu compoziția lemnului.

Din tabela 7 se vede că trecerea de la materialele vegetale la huilă și antracit este un proces de încarbonizare. Puterea calorifică crește în această serie, trece printr-un maxim la trecerea de la huilă grasă la huila slabă, iar la antracit ea este mult mai mică decît la huile, datorită micșorării pronunțate a conținutului în hidrogen.

Tabela 7

Compoziția elementară a masei organice a diferiților combustibili

Felul combustibilului		Compoziția medie a masei organice convenționale %				Puterea calorifică superioară a masei organice, kcal/kg
		C	H	O	N	
Lemn		50	6	43	1	4 500
Formații humice	Turbă	59	6	33	2	5 400
	Lignit	69	5,5	24	1,5	6 700
	Huilă	82	4,3	12	1,7	8 400
	Antracit	95	2,2	2	0,8	8 100
Sapropelite	Șisturi bituminoase (dintr-un zăcămînt)	75	9	15,7	0,3	8 100

Cărbunii sapropelici și șisturile bituminoase se caracterizează printr-un conținut mare (pînă la 11 %) în hidrogen al masei organice. Din acest punct de vedere, ei ocupă un loc intermediar între combustibilul solid și lichid. Se întîlnesc cărbuni bituminoși, cărbuni sapropelici puri, cu un conținut redus în substanțe humice și în substanțe minerale. Șisturile bituminoase avînd, aproximativ, aceeași compoziție a masei organice ca și cărbunii bituminoși boghead, conțin între 30 și 60% substanțe minerale.

Randamentul de materii volatile al combustibilului mineral solid, de natură diferită, este, aproximativ, următorul:

	Randamentul de materii volatile, %
Lignit	45—55
Huilă	10—50
Antracit	pînă la 8

*) Randamentul de materii volatile (V) este conținutul procentual de gaze și de vapori, cu excepția umidității care s-a format prin încălzirea combustibilului, în absența aerului, în anumite condiții standard (încercarea în creuzet). Randamentul de materii volatile se raportează la masa combustibilă (V_c).

Cel mai mare randament de materii volatile se observă în intervalul de temperatură dintre 200 și 400 °C. Temperatura la care încep să se formeze materiile volatile se ridică pe măsura trecerii la categorii de combustibili mai vechi. Temperaturile aproximative, în °C, la care încep să se formeze materiile volatile, sînt:

Turba	circa 110
Lignitul	circa 150
Huila	circa 210
Cocsul	circa 300
Antracitul	circa 400

Aspectul exterior al reziduului solid, rămas după degajarea materiilor volatile, dă o imagine asupra capacității cărbunilor de a se aglomera. Acest reziduu solid poate fi aglomerabil, neaglomerabil, și capabil de a se prinde într-o masă (aglutinabil). În acest din urmă caz, se pot vedea clar granulele de cărbune. Proprietatea cărbunilor de a da cocs metalurgic, la cocsificarea în cuptoare metalurgice, se determină în funcție de capacitatea cărbunilor de a se aglomera.

Diferitele clasificări tehnice ale cărbunilor, de exemplu clasificarea huilei din bazinul Donețului (tabela 8), se bazează pe randamentul de materii volatile și pe calitatea reziduului. Aceste caracteristici dau, însă, o imagine insuficientă a proprietăților cărbunilor din punct de vedere al utilizării lor pentru cocsificare, semicocsificare sau pentru gazificare. Din această cauză, s-au elaborat clasificări tehnologice ale cărbunilor din diferite bazine (v. pag. 183), care permit să se aprecieze mai exact posibilitățile lor de utilizare.

Tabela 8

Clasificarea cărbunilor de pămînt din Bazinul Donețului

Tipul de cărbuni	Marca	Randamentul de materii volatile, raportat la masa combustibilă, %	Compoziția elementară, raportată la masa organică convențională %				Caracterul cocsului obținut în laborator
			C	H	N	O	
Cu flacără lungă	D	37—48	76—86	5—6	1,8	10,0—17,5	Neaglomerat sau aglutinat
Pentru gazificare	G	34—45	78—89	4,5—5,5	1,7	6,8—16,0	Aglomerat, afînat
Cărbune gras pentru locomotive	PJ	25—36	84—90	4,0—5,4	1,7	5,0—10,5	Aglomerat, compact sau puțin compact
Cocs	C	18—27	87—92	4,0—5,2	1,5	3,0—8,0	Topit, compact
Cărbune aglutinabil pentru locomotive	PS	12—20	89—94	3,8—4,9	1,5	2,0—5,0	Aglomerat sau topit, de la compact pînă la moderat compact
Slab	T	8—17	90—95	3,4—4,4	1,2	1,6—4,5	Neaglomerat sau aglutinat

O importanță mare pentru procesele de prelucrare a combustibilului are conținutul și compoziția substanțelor minerale din acesta. De obicei, ele pot fi apreciate după cantitatea și compoziția cenușii rămasă după arderea combustibilului.

Se distinge cenuşa „interioară" (primară şi secundară) şi „exterioară". Cenuşa „primară" se formează din substanţele minerale conţinute în materiile iniţiale, care au rămas în combustibilul mineral.

Cenuşa „secundară" se formează din substanţele minerale depuse la acumularea materialelor vegetale în procesul de formare a combustibilului.

Cenuşa „exterioară" se formează din rocile care însoţesc combustibilul (din acoperiş, sol, strate intermediare). Uneori, ea formează granule separate în masa cărbunilor. Componenţii principali ai cenuşii „exterioare" sînt argila, pirita şi calcita. Spre deosebire de cenuşa „interioară", cea „exterioară" poate fi îndepărtată, mai mult sau mai puţin complet, prin prepararea combustibilului.

Conţinutul în substanţe minerale al cărbunilor minerali variază între 2 şi 40%. În compoziţia cenuşii intră, de obicei, oxidul de aluminiu, silicea, oxizii de fier, oxidul de calciu şi oxidul de magneziu. Cantitatea totală de oxizi este mai mare decît 95% din greutatea cenuşii. Cînd combustibilul este utilizat pentru ardere şi gazificare, temperatura de trecere a cenuşii în stare lichidă are o importanţă primordială. Se distinge cenuşa *uşor fuzibilă,* care trece în stare lichidă la o temperatură mai joasă decît 1 200 °C, *fuzibilă* (1 200 ... 1 350 °C) şi *greu fuzibilă* (1 350 ... 1 500 °C). Fuzibilitatea cenuşii depinde de raportul conţinutului ei în oxizi, exprimat prin formula:

$$\frac{SiO_2+Al_2O_3}{Fe_2O_3+CaO+MgO}$$

Cenuşa este cu atît mai fuzibilă cu cît acest raport creşte, cum şi cu creşterea raportului dintre argilă şi silice.

Cenuşa din combustibil poate fi utilizată, în funcţie de compoziţia ei, la fabricarea lianţilor, a cărămizilor pentru construcţie sau a altor materiale de construcţie. Acest fapt are o importanţă deosebită la prelucrarea combustibilului cu conţinut mare de cenuşă, a şisturilor bituminoase, a cărbunilor bruni.

Conţinutul în sulf al cărbunilor din diferite zăcăminte (în %) variază în limite largi:

Cărbuni din bazinul Kuzneţk	circa 0,5%
Cărbuni din bazinul Doneţului	circa 2—3,5%
Cărbuni din bazinul Kizelovsk	circa 6%

Sulful este conţinut în cărbuni sub formă de combinaţii organice, de sulfuri (în special pirită) şi de sulfaţi (sulfat de calciu etc.). Sulful care se oxidează la arderea combustibilului se numeşte sulf volatil (care intră în compoziţia combinaţiilor organice şi a sulfurilor).

Conţinutul în fosfor al cărbunilor din bazinul Doneţului este mic (pînă la 0,02%), iar al cărbunilor cocsificabili din bazinul Kuzneţk — între 0,02 şi 0,08%.

Umiditatea combustibilului variază în limite foarte largi.

Umiditatea combustibilului se subîmparte în „exterioară" (care poate fi uşor îndepărtată) şi „interioară". Umiditatea exterioară este cea care udă combustibilul la exterior şi cea capilară; umiditatea interioară constă din cea adsorbită şi cea de îmbibare (adsorbită de coloizii care intră în compoziţia masei organice a combustibilului tînăr). În compoziţia părţii minerale a combustibilului intră apa de cristalizare.

Umiditatea care nu poate fi îndepărtată din combustibil prin uscare în aer se numeşte higroscopică.

Umiditatea higroscopică a diferitelor tipuri de combustibil mineral solid (în %) este aproximativ următoarea:

Turbă	20—25
Cărbune brun	30—40

Huilă tînără	6—12
Huilă grasă	1—2,5
Antracit	0,5—1

Cum se vede din datele de mai sus, lignitul are cea mai mare umiditate higroscopică.

Rezervele şi extracţia cărbunilor minerali

Pînă acum 100—150 de ani, oamenii au utilizat, aproape peste tot, un singur tip de combustibil — materiale vegetale, în special lemnul. Dezvoltarea industriei şi a transportului a determinat o creştere extraordinară a utilizării combustibililor. Pădurile au început să se distrugă repede şi rolul lemnului în bilanţul combustibililor a scăzut; lemnul a început să fie înlocuit cu diferite tipuri de cărbuni minerali.

Rezervele mondiale de combustibil, raportate la calorii (în %), sînt apreciate în modul următor:

Turbă	1,8
Lemn	0,5
Cărbune brun şi huilă	95 (peste 8 trilioane t)
Şisturi bituminoase	2,4
Ţiţei	0,2
Gaze naturale	0,1

În bilanţul combustibililor din Rusia, în anul 1908 lemnul a ocupat 56,5%. Bilanţul combustibililor din U.R.S.S. (în %) s-a prezentat în anul 1937 în modul următor:

Huile	66,6
Ţiţei	18,2
Lemn	9,6
Turbă	5,2
Şisturi bituminoase	0,4

Uniunea Sovietică este bogată în cărbuni. Rezervele de cărbuni sînt răspîndite pe aproape întreg teritoriul Uniunii Sovietice. După Revoluţia din Octombrie au fost identificate noi rezerve de cărbuni în bazinele existente, descoperindu-se totodată o serie de zăcăminte noi.

Zăcămintele principale de cărbuni din U.R.S.S. sînt următoarele: bazinul Doneţului, bazinul Kuzneţk, Regiunea Moscovei, Kizelovsk (Ural), Celeabinsk, Karaganda (R.S.S. Cazahă), Ceremhovo (Irkutsk), o serie de zăcăminte în Habarovsk, Peciora etc. Zăcăminte de şisturi combustibile există în R.S.S. Estonă, în regiunea Leningrad (Gdov), în regiunea Volgii (zăcămîntul Obşcii Sîrt) şi în alte regiuni.

I. V. Stalin, în cuvîntarea rostită în faţa alegătorilor la 9 februarie 1946, a trasat sarcina ca în cursul celor 10—15 ani următori să se producă anual pînă la 500 milioane t de cărbuni. Îndeplinirea cu succes a sarcinilor celui de-al cincilea plan cincinal apropie simţitor Uniunea Sovietică de realizarea acestei sarcini. Directivele celui de-al XIX-lea Congres al Partidului cu privire la cel de-al cincilea plan cincinal de dezvoltare a U.R.S.S., pe anii 1951—1955, au prevăzut creşterea producţiei de cărbuni în anul 1955, în comparaţie cu anul 1950, cu circa 43%. Este prevăzută o creştere cu cel puţin 50% mai rapidă a extracţiei de cărbuni cocsificabili. Calitatea cărbunilor va fi mult îmbunătăţită. În cursul planului cincinal trebuie să se asigure o creştere a concentrării cărbunilor de circa 2,7 ori. În cursul planului cincinal se va asigura creşterea extracţiei de turbă cu 27%. Se prevede creşterea continuă a exploatării zăcămintelor locale de cărbuni. Extragerea de roci şistoase va creşte de 2,3 ori.

4. ŢIŢEIUL ŞI GAZELE NATURALE

Ţiţeiul este un amestec de diferite hidrocarburi, conţinînd cantităţi foarte mici de combinaţii organice cu oxigen, cu sulf şi cu azot, şi substanţe minerale, cum şi cantităţi variabile de apă. Ţiţeiurile din diferite zăcăminte se deosebesc mult prin compoziţia lor chimică. Greutatea specifică a ţiţeiului variază în limite largi: între 0,73 şi 1,00 g/cm³ şi chiar mai mult. Culoarea ţiţeiului este diferită, de la galben deschis la negru. De obicei, ţiţeiurile închise la culoare sînt mai grele decît cele deschise, aceasta datorîndu-se conţinutului mare în răşini şi în substanţe asfaltoase. Punctul de congelare al ţiţeiurilor variază în limite largi. De exemplu, ţiţeiurile parafinoase din Groznîi congelează la +11 °C; ţiţeiul neparafinos din Groznîi congelează la —20 °C. Punctul iniţial de distilare al ţiţeiului este de cele mai multe ori sub 100 °C. Puterea calorifică este de circa 10 500 kcal/kg.

Eminentul chimist rus V. V. Markovnikov, elev al lui A. M. Butlerov, a obţinut succese mari în cercetarea ţiţeiurilor. Markovnikov a elaborat metode de cercetare a ţiţeiurilor, a descris proprietăţile lor fizice şi chimice, a cercetat amănunţit hidrocarburile naftenice şi acizii naftenici separaţi din ţiţei*) (v. pag. 211).

Compoziţia ţiţeiului

Din punct de vedere al *compoziţiei elementare,* ţiţeiurile se deosebesc puţin între ele. Conţinutul în carbon variază în jurul lui 86%, cel de hidrogen — în jurul lui 13%.

Din compoziţia elementară se vede că ţiţeiul este, în principiu, un amestec de hidrocarburi parafinice (din seria metanului), naftenice şi aromatice.

Diferitele ţiţeiuri se caracterizează prin predominarea hidrocarburilor dintr-o serie sau alta; în funcţie de acest fapt, se disting şase tipuri de ţiţei (clasificarea propusă de Institutul de cercetări petroliere din Groznîi):

1) metanice
2) metanice-naftenice;
3) naftenice;
4) metanice-naftenice-aromatice;
5) naftenice-aromatice;
6) aromatice.

Hidrocarburile lichide din seria metanului constituie baza fracţiunilor uşoare ale unei serii de ţiţeiuri. În U.R.S.S., ţiţeiurile cele mai bogate în aceste hidrocarburi sînt cele din Groznîi, cari se aseamănă, de altfel, cu cele din Maikop. Ţiţeiurile din Baku conţin o cantitate mult mai mică de hidrocarburi din seria metanului.

Hidrocarburile parafinice solide din ţiţei sînt în stare dizolvată. În tehnică, amestecul lor, separat din ţiţei, se numeşte *parafină.* Conţinutul în parafină variază în limite largi. De exemplu, ţiţeiurile din Groznîi conţin 0,6—8,5% parafină. Ţiţeiurile din U.R.S.S. se împart, din punct de vedere al conţinutului în parafină, în trei grupe: neparafinoase, parafinoase şi foarte parafinoase.

---

*) În anul 1900, lucrarea lui *V. V. Markovnikov* „Studiul ţiţeiului din regiunea Caucazului" a obţinut medalia de aur la Congresul internaţional de petrol.

În țițeiuri sînt dizolvate și hidrocarburi parafinice gazoase. În zăcămînt, țițeiul se găsește de obicei sub presiune, în echilibru cu gazul în soluție. La scăderea presiunii, o mare parte din gaze se degajă din soluție sub forma de *gaze de sondă*. Ele constau din hidrocarburi de la metan pînă la pentan inclusiv, conținînd, adeseori, azot și bioxid de carbon. Gazele care conțin în special metan, se numesc *gaze uscate*. Gazele bogate în propan, butan și pentan, se numesc *umede* sau *bogate*.

Ca exemplu, mai jos se dă compoziția gazelor (în %) din două zăcăminte:

	Gaz uscat din Balahansc	Gaz bogat din Maikop
CH_4	83,7	10,7
C_2H_6	0,6	17,8
C_3H_8	0,2	35,7
C_4H_{10}	—	19,7
C_5H_{12}	—	8,4
CO_2	11,5	7,5

În natură sînt foarte răspîndite zăcămintele de gaze combustibile, asemănătoare — din punct de vedere al compoziției lor — cu gazul de sondă. Gazul din Saratov (Elșanca) conține (în %):

CH_4	94,0	C_5H_{12}	0,2
C_2H_6	1,2	CO_2	0,2
C_3H_8	0,7	N_2	3,3
C_4H_{10}	0,4		

Puterea calorifică inferioară a acestui gaz este de 8 500 kcal/m³.

Multe țițeiuri conțin cantități mari de hidrocarburi naftenice: naftene monociclice din seria ciclopentanului și ciclohexanului, cum și naftene policiclice cu două, cu trei și cu mai multe cicluri. Dintre țițeiurile din Uniunea Sovietică, cele mai bogate în naftene sînt cele din Baku. Naftenele intră în compoziția tuturor benzinelor.

Dintre *hidrocarburile aromatice*, în țițeiuri s-au identificat benzenul, toluenul, xilenii etc. Cele mai sărace țițeiuri în aceste substanțe sînt cele din Baku, cele mai bogate — cele din Groznîi, Maikop. Țițeiul din Ciusovskie Gorodki (Perm) se caracterizează printr-un conținut foarte mare de hidrocarburi aromatice.

Hidrocarburile olefinice sînt foarte reactive. Din această cauză, ele lipsesc, de obicei, din țiței.

Combinațiile cu oxigen sînt prezente în țițeiuri în fracțiuni de procent. Dintre acestea fac parte acizii naftenici, de exemplu C_5H_9COOH, și fenolii.

Conținutul țițeiurilor în *combinații cu sulf* variază în limite foarte largi. De exemplu, în țițeiurile din Baku el nu depășește 0,4%, în țițeiurile din Bașkiria — pînă la 4%. Din punctul de vedere al conținutului în sulf, țițeiurile din U.R.S.S. se împart în două clase: clasa I, puțin sulfuroase, cu conținut în sulf de maximum 0,5%, și clasa a II-a, sulfuroase, care conține peste 0,5% sulf. Sulful se găsește în țițeiuri, în mare parte, sub formă de combinații organice — tioeteri, mercaptani etc. — cum și în stare liberă și sub formă de hidrogen sulfurat. Combinațiile cu sulf sînt impurități nocive, care micșorează stabilitatea la detonație a benzinelor și care corodează motoarele. Din această cauză, ele trebuie îndepărtate din produsele petroliere.

Combinațiile cu azot se găsesc în țițeiuri în cantități foarte mici. Ele sînt reprezentate prin diferite combinații alifatice și heterociclice. Conținutul în

azot al țițeiurilor din Baku este de circa 0,05%, în țițeiurile din Uhta — pînă la 0,2%.

La fracționarea țițeiului se obține un reziduu numit păcură. Din punctul de vedere al cantității de rășini conținute, țițeiurile din U.R.S.S. se împart în: țițeiuri cu conținut mic în rășini, țițeiuri cu conținut mediu în rășini și țițeiuri bogate în rășini.

Sub acțiunea solvenților și a hidroxizilor alcalini, din păcură se pot izola rășini, asfaltene, acizi asfaltogenici și anhidridele lor.

Asfaltenele sînt o pulbere brun închisă sau neagră, infuzibilă. Ea constă din combinații organice macromoleculare care conțin carbon, hidrogen, sulf și oxigen. Pentru exemplificare se dă compoziția elementară (în %) a asfaltenelor izolate din gudronul neparafinos din Groznîi:

C	86,7	O	5,9
H	6,8	S	0,6

Greutatea specifică a asfaltenelor este de 1,14 g/cm³.

Rășinile neutre din păcură sînt combinații intermediare între hidrocarburi și asfaltene. Ele se prezintă ca substanțe semifluide, care conțin hidrogen (pînă a 10,5%), oxigen și sulf. La prelucrarea termică a țițeiului se formează produse de condensare și de polimerizare a hidrocarburilor — carboide și produse de condensare a asfaltenelor, carbene.

Substanțele minerale sînt conținute în catități foarte mici în țițeiuri; aceste cantități se cifrează la sutimi și miimi dintr-un procent. Este interesant de menționat că printre elementele substanțelor minerale din țiței, locul următor după sulf, oxigen și azot, îl ocupă vanadiul. Stratul de zgură care se formează în focarul cazanelor încălzite cu produse petroliere conține între 1 și 4,5% vanadiu.

Apa însoțește, de obicei, țițeiul. În unele cazuri ea poate fi ușor separată din țiței prin decantare, datorită diferenței de densitate; în alte cazuri, apa formează în țiței emulsii stabile.

Originea țițeiului

Problema originii țițeiului este foarte complicată și pînă în prezent nu a fost încă rezolvată definitiv. Totuși, ea nu are numai un interes pur științific, ci este direct legată de prospecțiunile geologice, de exploatarea zăcămintelor de țiței și de elaborarea metodelor de obținere artificială a țițeiului prin sinteză.

Savanții ruși au atribuit acestei probleme o atenție deosebită. M. V. Lomonosov a fost primul care a arătat că țițeiul s-a format în adîncimile pămîntului, în urma descompunerii resturilor organice, sub acțiunea căldurii din interiorul pămîntului. D. I. Mendeleev a dezvoltat teoria originii minerale a țițeiului. Un mare aport în studiul originii țițeiului revine eminentului geolog I. M. Gubkin, ale cărui lucrări stau la baza studiului țițeiului, geologului A. D. Arhanghelski, chimiștilor N. D. Zelinski și elevilor săi, V. I. Vernadski, care au elaborat bazele geochimiei carbonului, și multor altor savanți ruși.

I. M. Gubkin a arătat că țițeiul provine din mările vechi cu adîncime mică și din golfurile lor. Țițeiul și gazele se formează din substanța organică conținută în rocile sedimentare și constituie produsele relativ stabile ale descompunerii organismelor vegetale și animale. Această descompunere are loc, în special, sub acțiunea bacteriilor. În acest caz, în urma descompunerii proteinelor, se formează un număr mare de combinații organice reziduale. Procesul de formare a țițeiului și a gazelor din aceste produse are loc după

acoperirea depunerilor sedimentare. În urma migrării țițeiului și a gazelor, se formează zăcămintele lor, care se păstrează datorită existenței unui acoperiș format din roci impermeabile.

Extracția țițeiului și a gazelor naturale

Patria industriei petroliere a U.R.S.S. este peninsula Apșeron (R.S.S. Azerbaidjană), unde țițeiul se cunoaște din cele mai îndepărtate timpuri. Zăcăminte mari de țiței există, de asemenea, în partea nordică a Caucazului, în raionul Groznîi (se exploatează din anul 1893), în raionul Maikop (din anul 1909), în Daghestan (exploatarea industrială a început în anul 1936). În anul 1928 a început să se exploateze zăcămintele din Ohinsk (Sahalin). Se mai exploatează țiței în R.S.S. Turcmenă — la Neftedag și în peninsula Celeken.

Zăcămintele de țiței descoperite de curînd între Ural și Volga au obținut o importanță mare. Încă în anul 1921, academicianul I. M. Gubkin, după indicațiile lui V. I. Lenin, a organizat cercetările geologice ale acestei regiuni. În anul 1929 s-au descoperit zăcăminte de țiței în Ciusovskie Gorodki. În anul 1932 s-a descoperit zăcămîntul din Ișimbai, în anul 1935 s-a găsit țiței în cantități industriale lîngă Buguruslan, iar în anul 1937 s-a obținut țiței din sondele situate în Samara. Prin urmare, s-a stabilit existența unei mari regiuni cu zăcăminte de țiței, care se întinde la nord pînă spre regiunile superioare ale rîurilor Viatka și Peciora, la sud — pînă la Marea Caspică și la est — pînă la Urali.

Rezervele de gaze combustibile din zăcămintele de țiței și din zăcămintele de gaze din U.R.S.S. sînt foarte mari. Zăcăminte de gaze au fost descoperite pe țărmurile Mării Negre și ale Mării Azov, în multe regiuni ale Caucazului de Nord, în regiunea Saratov, în Asia Centrală.

Din punct de vedere al rezervelor de țiței, U.R.S.S. ocupă primul loc în lume.

Prin eforturile petroliștilor sovietici, au fost create sisteme noi de extracție și de exploatare a stratelor de țiței, care au asigurat o extracție mai completă a rezervelor de țiței din adîncul pămîntului. Înainte, s-a reușit să se extragă din stratele de țiței maximum 40% din țițeiul conținut. În anul 1948 s-a rezolvat problema extracției din cele mai bogate zăcăminte situate sub fundul Mării Caspice, prin amenajarea de estacade. În anii de după război a fost pusă la punct forarea de sonde înclinate, datorită cărui fapt a apărut posibilitatea de a extrage țițeiul aflat sub fundul mărilor, al rîurilor și al lacurilor.

În urma efectuării cu succes a explorărilor geologice au fost găsite și pregătite rezerve industriale imense de țiței și de gaze. Se dezvoltă rapid extracția de țiței în R.S.S. Autonomă Bașchiră, în regiunea Kuibîșev, în R.S.S. Turcmenă, R.S.S. Uzbecă, R.S.S. Kazahă și în R.S.S.A. Tătară. În cadrul producției generale de țiței a U.R.S.S. a crescut procentul producției în regiunile din răsăritul țării, alcătuind actualmente aproape jumătate din cantitatea totală. S-a dezvoltat, în continuare, extracția gazelor. Au fost construite și date în exploatare conductele de gaze Saratov—Moscova și Dașav—Kiev.

La 9 februarie 1946, I. V. Stalin a trasat petroliștilor sarcina ca în viitorul apropiat să mărească extracția de țiței pînă la 60 milioane t anual. Această sarcină se realizează cu succes. Directivele celui de-al XIX-lea Congres al partidului cu privire la cel de-al cincilea plan cincinal de dezvoltare

a U.R.S.S., pe anii 1951—1955, prevăd creşterea producţiei de ţiţei în anul 1955 în proporţie de 85%, în comparaţie cu anul 1951. Se prevede, de asemenea, dezvoltarea extracţiei de ţiţei din zăcămintele marine de ţiţei. Producţia de gaze naturale şi de gaze de sondă va creşte în decursul planului cincinal cu circa 80%.

BIBLIOGRAFIE

1. Lui *Iosif Visarionovici Stalin*, Acad. de Ştiinţe a U.R.S.S., Moscova, 1949. Articolele academicianului S. S. Nametkin şi ale membrului coresp. al Acad. de Ştiinţe a U.R.S.S., A. B. Cernîşev, Ed. Acad. de Ştiinţe a U.R.S.S., 1951.
2. *N. I. Nikitin*, Chimia lemnului, Ed. Acad. de Ştiinţe a U.R.S.S., 1951.
3. *V. S. Krîm*, Chimia combustibililor solizi, Ed. Tehnico-ştiinţifică de Stat a Ucrainei, 1936.
4. *A. A. Gapeev*, Combustibilii minerali solizi, Gosgeologhizdat, 1949.
5. *G. F. Knorre*, Procesele de ardere în focare,, Gosenergoizdat, 1951.
6. *I. M. Gubkin*, Studiul ţiţeiului, ONTI, 1937.
7. *S. S. Nametkin*, Chimia ţiţeiului, GNTI, 1939.
8. Tehnologia chimică generală a combustibililor. Sub redacţia lui *S. V. Kaftanov*, Goshimizdat, 1947.

CAPITOLUL VII

PIROLIZA COMBUSTIBILILOR SOLIZI

În acest capitol sînt descrise procesele de piroliză a diferitelor feluri de combustibili solizi (lemn, turbă, șisturi bituminoase, cărbuni bruni și huile). Aceste procese se deosebesc fundamental, atît în ce privește caracterul lor, cît și în ce privește felul produselor obținute, de procesele de piroliză a produselor petroliere și a gazelor combustibile, procese care fac obiectul capitolului următor.

Pentru a realiza piroliza tuturor felurilor de combustibili solizi, este necesar un consum foarte mare de căldură, deoarece efectul termic total al procesului este negativ și, în afară de aceasta, o cantitate mare de căldură este antrenată de către produsele de piroliză și se pierde în atmosferă. Din această cauză, aparatelor de reacție sau cuptoarelor utilizate pentru piroliza combustibililor solizi, afară de condițiile cerute aparaturii obișnuite de reacție (obținerea unui produs avînd calitatea necesară, cu randamente bune, o capacitate mare de producție, mecanizare) li se impun anumite condiții termotehnice. Căldura introdusă în cuptor, prin arderea combustibilului, trebuie utilizată pentru a executa procesul în modul cel mai deplin, cu alte cuvinte randamentul cuptorului trebuie să fie mare. Pentru încălzire trebuie utilizate cele mai ieftine feluri de combustibili.

Capacitatea de producție a cuptorului depinde, în primul rînd, de viteza de transport a căldurii spre materia primă supusă încălzirii. Într-o serie de cazuri, este indicat ca materia primă să fie încălzită direct de agentul purtător de căldură, datorită cărui fapt se obține un proces cu viteză mare, o încălzire uniformă și un randament mare de materii volatile.

Materiile volatile rezultate prin piroliză se captează și se fracționează. Aparatele principale pentru efectuarea acestei faze a procesului sînt condensatoarele-răcitoare, turnurile de absorbție și coloanele de rectificare.

1. CARBONIZAREA ȘI DISTILAREA USCATĂ A LEMNULUI

Carbonizarea lemnului se execută din timpuri străvechi, în vederea obținerii cărbunelui de lemn. Acest proces nu și-a pierdut importanța nici în momentul de față.

Cărbunele de lemn se utilizează ca reducător al minereurilor de fier. Datorită conținutului redus în cenușă al cărbunelui de lemn și datorită conținutului foarte mic în sulf și în fosfor (cărbunele din lemn de pin, obținut din lemn cojit, conține o cantitate de circa 0,008% fosfor), la utilizarea cărbunelui de lemn se obține o fontă de calitate superioară. În afară de aceasta, fonta obținută cu cărbune de lemn conține o cantitate mai mică de impurități nemetalice și gazoase decît fonta obținută cu cocs.

În Urali, cărbunele de lemn se întrebuințează în cantități mari pentru prelucrarea minereurilor de fier de calitate superioară, existente în această regiune. Utilizarea

pe scară largă a cărbunelui de lemn în metalurgie este împiedicată, însă, de costul relativ mare al acestui material și de rezistența mecanică mică a mangalului, condiții care impun o limitare a capacității și a înălțimii furnalului. Cărbunele de lemn poate fi folosit drept combustibil pentru motoare cu ardere internă prevăzute cu generatoare de gaz (2—2,5 kg de cărbune de lemn înlocuiesc 1 kg de benzină). Acest cărbune are, de asemenea, o mare importanță ca materie primă pentru fabricarea cărbunilor *activi* și drept catalizator.

Distilarea uscată a lemnului se execută pentru a obține acid acetic, alcool metilic și alte produse chimice. La fabricarea acestor produse, cărbunele de lemn care se obține este considerat ca produs secundar.

Distilarea uscată a lemnului s-a dezvoltat în special datorită creșterii consumului de acid acetic. Carbonizarea este economică numai dacă se captează și materiile volatile; din această cauză, nu există o diferență principală între carbonizarea și distilarea uscată a lemnului.

Prima instalație pentru captarea și utilizarea produselor rezultate prin distilarea uscată a lemnului a fost construită în Rusia în anul 1823 de I. I. Ovțin.

Acidul acetic se utilizează la fabricarea acetil-celulozei cum și în industriile textilă, farmaceutică, alimentară și a lacurilor și vopselelor. Se fabrică, de asemenea, acid acetic chimic pur, care se obține printr-o nouă rectificare a acidului acetic concentrat, în prezența permanganatului de potasiu.

Alcoolul metilic se utilizează la fabricarea formaldehidei, a coloranților, a preparatelor farmaceutice și a explozivilor. Formaldehida este necesară pentru fabricarea maselor plastice. Soluția apoasă de formaldehidă (formalina) se utilizează în mari cantități în agricultură pentru tratarea semințelor, în industria textilă, la fabricarea coloranților etc.

Alcoolul metilic din lemn se fabrică în cîteva calități, care diferă între ele, în special prin conținutul în acetonă. Alcoolul metilic rafinat conține maximum 0,03% acetonă, în timp ce celelalte calități conțin de la 0,06 pînă la 5,0% acetonă. Pentru a prepara formaldehida (prin oxidarea vaporilor de metanol, în prezența unui catalizator) se utilizează alcool metilic 99%, care conține maximum 0,1% acetonă. Alcoolul metilic brut, care se supune rectificării, conține acetonă, alcool metilic, esterii acidului acetic și ai omologilor acestui acid; se utilizează ca solvent.

Acetona se utilizează într-o serie de industrii ca solvent și ca produs intermediar. Prin rectificarea acetonei brute se obțin, de asemenea, metil-propil-cetona și uleiurile acetonice, utilizate ca solvenți.

Gudronul de foioase este un produs intermediar valoros, din care se obțin creozot, uleiuri de flotație, uleiuri pentru impregnarea lemnului. Gudronul de rășinoase se utilizează pentru impregnarea frînghiilor; din el se obține, de asemenea, smoală.

Consumul de acid acetic și de alcool metilic crește atît de repede și a atins astfel de proporții, încît industria de chimizare a lemnului nu mai este în stare să facă față cerințelor. Din această cauză, au fost create și au căpătat o largă răspîndire metodele de fabricare sintetică a acestor produse.

Acidul acetic și alcoolul metilic sînt substanțe conținute și în gazele de generator care se obțin prin gazificarea lemnului. Deoarece gazificarea lemnului se face în U.R.S.S. în proporții mari, din gazele de generator se pot obține cantități foarte mari de acid acetic și de metanol.

Procesul de piroliză a lemnului

La fel ca și procesele de piroliză a tuturor celorlalte feluri de combustibili, procesul de piroliză a lemnului este un proces complicat, care constă atît din reacții de descompunere a materiei prime, cît și din reacții secundare, la care iau parte produsele de descompunere. Datorită acestui fapt, în afară de cărbunele de lemn, se formează un amestec de vapori și gaze, compus

dintr-un număr mare de diferite substanțe. Prin răcirea acestui amestec se obține gudronul, distilatul apos și gazele necondensabile.

Desfășurarea procesului de distilare uscată depinde în special de gradul de încălzire. Descompunerea lemnului începe la o temperatură puțin mai înaltă decît 100 °C. Pînă la 150 °C, acest proces se desfășoară foarte încet. Ridicînd temperatura în continuare, procesul suferă o accelerare. Astfel, conform cercetărilor lui V. N. Kozlov, încălzind lemnul la 200 °C, din 100 kg de lemn absolut uscat se obțin 0,4 m^3 de gaze necondensabile, iar la ridicarea temperaturii la 280 °C randamentul în gaz crește la 3,1 m^3.

Pînă la temperatura de 270 ... 280 °C, descompunerea lemnului are loc cu absorbție de căldură. La 270 ... 280 °C desfășurarea procesului se modifică foarte mult: încep reacții endotermice, iar temperatura se ridică repede pînă la 380 °C. În intervalul de temperatură 280 ... 380 °C (etapa reacțiilor exotermice) se formează cantități foarte mari de acid acetic, de omologi ai acidului acetic, de alcool metilic și de gudron. Pînă la 450 °C se formează o cantitate mare de gaze necondensabile (11 m^3 la 100 kg de lemn), iar la o temperatură și mai înaltă se formează o cantitate mică de produse lichide, în special de produse grele.

Compoziția gazelor necondensabile variază, pe măsura avansării procesului, după cum urmează: la temperatura de 200 °C gazele conțin numai bioxid de carbon și oxid de carbon (75% bioxid și 25% oxid de carbon); ridicînd temperatura, conținutul în bioxid de carbon scade și cel în oxid de carbon crește, iar în gaz apar hidrocarburi; la 450 °C, gazul are următoarea compoziție (în %):

CO_2	46	C_2H_4	2
CO	33	H_2	2
CH_4	17		

Conținutul în hidrocarburi al gazului atinge valoarea maximă la circa 500 °C, după care începe să scadă, din cauza descompunerii lor, cu formare de hidrogen. La temperatura de 900 °C se obține un gaz care conține pînă la 80% H_2, 9% hidrocarburi și 9% CO.

O dată cu ridicarea temperaturii, randamentul de cărbune scade, conținutul în carbon crește, iar conținutul în oxigen, în azot și în hidrogen scade. La temperatura de 500 °C se obține un cărbune care are aproximativ următoarea compoziție (în %):

C	89
H	2,8
O+N	8,2

Temperatura optimă de încălzire a lemnului este de 400 ... 450 °C.

Compoziția elementară a cărbunelui depinde numai într-o mică măsură de specia lemnului utilizat. În schimb, randamentul și compoziția produselor volatile depind de specia prelucrată. Randamentul de produse lichide obținute prin distilarea uscată a lemnului de foioase și rășinoase este diferit. În tabela 9 se prezintă date privind randamentele obținute în condiții apropiate celor din industrie.

Gudronul obținut prin piroliza rășinoaselor, în afară de produsele de descompunere a lemnului, conține și produse de descompunere a rășinii naturale. Componenții cei mai importanți ai gudronului obținut sînt fenolii și derivații lor metilici.

Tabela 9

Randamentul de produse obținute la distilarea uscată a lemnului

Produsele obținute la distilarea uscată	Randamentul, în %, raportat la greutatea lemnului uscat		
	Mesteacăn	Molid	Pin
Cărbune de lemn	32	38	38
Gaze	14	15	15
Gudron de decantare	8	8	12
Gudron dizolvat în stratul apos	8	8	8
Apă	28	27	22
Acid acetic	7	3	3,5
Alcool metilic	1,6	1	0,9
Acetonă	0,9	0,2	0,2

Pentru carbonizare se utilizează atît lemn de rășinoase, cît și de foioase, iar pentru distilarea uscată a lemnului se utilizează în special lemnul de foioase.

Randamentul de produse obținute la distilarea uscată depinde nu numai de temperatură, ci și de viteza cu care se ridică temperatura, adică de durata procesului. Cu cît procesul este condus mai încet, cu atît este mai mare randamentul de cărbune și mai mic randamentul de gudron. Această relație se explică în modul următor: prin carbonizarea lemnului se formează produsul primar — cărbunele — pe a cărui suprafață, în urma descompunerii materiilor volatile rezultate prin distilarea uscată, se depune cocsul de gudron. La încălzirea lentă, rolul reacțiilor secundare crește.

În industrie, distilarea uscată a lemnului are loc la presiunea atmosferică. La cercetarea distilării uscate în vid, a lemnului, s-au obținut randamente mult mai mici de cărbune și randamente mult mai mari de gudron; randamentul de acid formic atinge 2,5%. Acest lucru se datorește faptului că un număr mare de reacții secundare nu mai pot decurge în vid, datorită îndepărtării rapide a materiilor volatile care se formează. Ridicarea presiunii de la 1 la 10 at nu se răsfrînge în mod vădit asupra desfășurării procesului de distilare uscată și asupra randamentelor de produse.

Prin conducerea procesului într-un curent de gaze și de vapori inerți, se creează condiții care se apropie, într-o anumită măsură, de condițiile distilării uscate în vid. Experiențele de distilare uscată a lemnului, efectuate cu abur supraîncălzit, au arătat că randamentul de acizi (exprimat în acid acetic) crește în mod considerabil; în condiții de laborator s-a obținut o dublare a randamentelor; pe scară industrială, randamentul a crescut cu 20—30%, însă distilatele obținute erau foarte diluate.

Pentru încălzirea lemnului prin contact direct cu agentul termic (încălzire internă) pot fi utilizate gazele necondensabile care se formează la distilarea uscată, deoarece, în limita temperaturilor în care se conduce procesul, aceste gaze nu intră în reacție nici între ele, nici cu produsele formate prin piroliză. În prezența agenților inerți transportori de căldură, materia primă se încălzește mai uniform, ridicarea temperaturii în perioada desfășurării reacțiilor exotermice se produce mai încet, presiunea parțială a produselor obținute la distilarea uscată scade. Din această cauză, prin încălzirea internă, crește randamentul în materii volatile, se reduce formarea de depuneri de gudron pe cărbune, iar rezistența mecanică a cărbunelui se mărește.

Desfășurarea procesului de distilare uscată este influențată de prelucrarea prealabilă a lemnului cu unele substanțe. Experiențele de laborator au arătat că tratarea lemnului cu acid fosforic mărește randamentul de alcool metilic și de acid acetic, și că tratarea cu carbonat de sodiu mărește foarte mult randamentul de alcool metilic.

Cercetările efectuate asupra proceselor de distilare uscată a celulozei, a hemicelulozelor și a ligninei, au arătat că, în condițiile pirolizei, pentozanii posedă stabilitatea cea mai mică, lignina fiind materia cea mai stabilă. Stabilitatea termică a ligninei se explică prin structura ei aromatică. Grupele metoxil ale ligninei sînt, însă, scindate prin încălzire, formîndu-se metan și, în parte, alcool metilic. Alcoolul metilic se formează, de asemenea, pe seama grupelor metoxil ale hemicelulozelor.

La distilarea uscată a celulozei, randamentul de acid acetic și de gudron este mult mai mic decît la distilarea lemnului, iar alcoolul metilic nu se formează de loc.

Cuptoarele pentru piroliza lemnului

Pentru a reduce prețul de cost al cărbunelui de lemn utilizat în metalurgie, este necesar ca procesul de carbonizare să fie executat în cuptoare mecanizate, de capacitate mare și cu funcționare continuă, cu o captare cît mai completă a produselor chimice.

Cuptoarele de carbonizare. Inainte de Marea Revoluție Socialistă din Octombrie, cărbunii se obțineau în Urali în special în cuptoare cu camere, cu funcționare periodică, fără captarea produselor chimice, iar o parte considerabilă a cărbunelui se obținea în bocșe. Actualmente, alături de camerele perfecționate, funcționează și un nou timp de aparat, care satisface cerințele enumerate mai sus.

Cuptoarele cu camere sînt formate din camere dreptunghiulare de cărămidă, acoperite cu o boltă, avînd capacitatea pînă la 100 m³ (dimensiunile camerei cu capacitatea de 100 m³ sînt: lungimea 18 m, lățimea 4 m, înălțimea 2 m). Cuptorul are un focar, din care gazele intră în cameră. Procesul durează circa patru zile după care urmează perioada de răcire a cărbunelui în cameră, care durează circa 2,5 zile, și apoi descărcarea cărbunelui. Durata totală a ciclului este de circa 160 h. Incărcarea lemnelor și descărcarea cărbunelui se execută manual. Mai bune sînt condițiile de muncă la deservirea cuptorului cu cameră, raționalizat, în care lemnul se introduce în vagonete. Pe vatra cuptorului sînt montate trei șine de rulare paralele, cu cîte trei vagonete. Lemnele se încarcă în vagonete în afara cuptorului; acestea se introduc, pe șine, în cuptor, iar după sfîrșitul procesului ele se aduc la descărcare.

Amestecul de gaze de ardere și de produse de distilare uscată a lemnului sînt aspirate din camere și trecute în turnuri stropite cu lapte de var, în care se extrage acidul acetic, care, cu hidroxidul de calciu, formează acetat de calciu (v. pag. 172). Gradul de captare a acidului acetic este foarte mic; cantități mari de acid acetic se pierd în atmosferă, cum și în condensatul care se formează în conductele de gaze, pe drumul de la cuptoare la turnurile de absorbție.

Mult mai rațional este *cuptorul tunel* sistem Grum-Grjimailo. El este format dintr-un canal construit din cărămidă, avînd lungimea de circa 140 m, în care este amenajată o linie ferată. In cuptor se introduce un tren format din 35 vagonete, fiecare cu o capacitate de 8 m³ de lemne. Cuptorul este împărțit prin pereți despărțitori (registre cu deplasare verticală) în trei camere și are în ambele capete două anticamere. Aceste trei camere se utilizează pentru uscarea lemnului, pentru carbonizarea lui și pentru răcirea cărbunelui. In camera de uscare se găsesc 15 vagonete, în camera de carbonizare — 5, iar în camera de răcire —15. La fiecare circa două ore, în anticameră se introduce un nou vagonet cu lemne, care se cuplează cu trenul; se ridică registrele și, cu ajutorul unui troliu, întregul tren se deplasează cu lungimea unui vagonet, se decuplează vagonetul cu căr-

bune, după care se coboară registrele. Trenul se deplasează cu ajutorul troliului, care servește și pentru ridicarea registrelor. Această operație necesită numai cîteva minute.

Durata de menținere a vagonetelor în cuptor este de circa trei zile, din care circa 11 h în camera de carbonizare.

Cuptorul este înzestrat cu două focare: unul deservește camera de carbonizare, iar altul deservește camera de uscare. Camera de carbonizare are un sistem de încălzire cu baterii de încălzire; în camera de uscare, gazele de ardere vin în contact direct cu lemnul. Gazele de ardere, venite din focarul camerei de carbonizare, intră în bateriile de încălzire și, de acolo, în camera de uscare. Gazele de ardere din ambele focare, cum și vaporii de apă din camera de uscare, trec în camera de răcire și, din aceasta, în coșul de fum.

Amestecul de vapori și gaze, care se formează în camera de carbonizare, trece la prelucrare, în scopul extragerii din el a acidului acetic. Dată fiind lipsa de etanșeitate a registrelor, produsele formate la distilarea uscată a lemnului se diluează în mare măsură cu gazele de ardere absorbite în camera de carbonizare, în camera de uscare și în camera de răcire.

Cuptorul sistem Grum-Grjimailo este o instalație mecanizată cu funcționare continuă. Productivitatea specifică a acestei instalații (cantitatea de produs care se obține la unitatea de volum, în unitatea de timp) este mult mai mare decît a cuptoarelor cu camere, randamentul de produse chimice fiind și el mai mare. În această instalație se valorifică în mod rațional căldura gazelor de ardere și se accelerează răcirea cărbunelui. Datorită uscării prealabile a lemnului, din amestecul de vapori și gaze se obține un condensat mai concentrat decît la instalația cu cuptoare cu camere. Trebuie menționat, însă, că acest cuptor dă un cărbune cu o rezistență mecanică mică, fapt care se explică prin viteza mare de carbonizare a lemnului, uscat în prealabil. În prezența de gaze inerte, care moderează ridicarea temperaturii în etapa în care se desfășoară reacțiile exotermice, se poate obține un cărbune cu calitatea necesară.

Dintre cuptoarele de carbonizare moderne, cel mai bun este cuptorul sistem profesor V. N. Kozlov. Acest cuptor (schema lui de funcționare este reprezentată în fig. 31) este un cuptor tunel cu funcționare continuă, mecani-

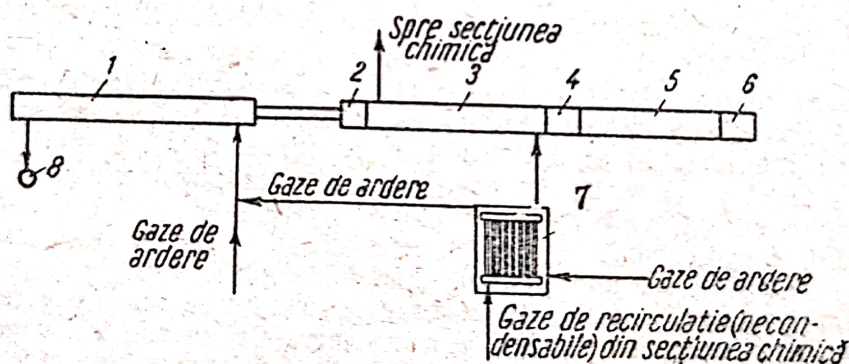


Fig. 31. Schema de funcționare a cuptorului de carbonizare sistem Kozlov:
1 — uscător; 2, 4 și 6 — registre; 3 — camera de carbonizare; 5 — camera de răcire; 7 — preîncălzitor; 8 — coș de fum

zat, cu circularea agentului transportor de căldură, care vine în contact direct cu materialul supus carbonizării. Ca transportor de căldură se utilizează gazele necondensabile care se formează la carbonizare.

Cuptorul este compus din trei camere: uscătorul 1, camera de carbonizare 3, camera de răcire 5 și preîncălzitorul 7. Camerele de uscare și de carbonizare sînt construite din cărămidă, camera de răcire este construită 1/3 din cărămidă iar restul din tablă de oțel, preîncălzitorul este tubular (țevi de oțel). Deplasarea vagonetelor în cuptor are loc aproximativ din două în două ore.

Produsele volatile formate la carbonizare, in amestec cu gazele de recirculare, se răcesc după ieșirea din camera de carbonizare și se spală, succesiv, in citeva turnuri spălătoare, pentru a separa gudronul, acidul acetic și alte substanțe. O parte din gazele necondensabile sînt conduse în preincălzitor, unde se încălzesc la circa 400 °C și se readuc în camera de carbonizare. In această cameră ele circulă, împreună cu produsele volatile care se formează, în sensul de la partea din urmă a camerei spre începutul ei, răcindu-se cu acest prilej la 150 °C. La ieșirea din camera de carbonizare, temperatura cărbunelui este de circa 380 °C.

Preîncălzitorul este înzestrat cu un focar în care se ard excesul de gaze necondensabile și lemne. Gazele de ardere din preîncălzitor intră în camera de uscare, care este și ea înzestrată cu un focar, pentru a obține o cantitate suplimentară de căldură.

Cuptorul se caracterizează printr-o capacitate mare de producție. Randamentul de cărbune este de 40%, raportat la greutatea lemnului absolut uscat (molid sau pin); cărbunele are o rezistență mecanică satisfăcătoare. Randamentul de produse chimice este mai mare decît în cazul cuptoarelor descrise anterior; consumul de combustibil este minim.

Cuptoarele pentru distilarea uscată a lemnului. In trecut, distilarea uscată a lemnului se făcea în special în retorte de oțel, cu capacitatea de 1,5 pînă la 10 m³, încălzite la exterior cu gaze de ardere. Aceste retorte fixe erau aparate de capacitate mică de producție, care necesitau un consum mare de muncă manuală.

Ulterior, s-a trecut la montarea în cuptor a unei serii de retorte verticale, care puteau fi scoase. După terminarea procesului, retorta se decupla de conducta de gaz, prin care produsele volatile, formate la distilarea uscată a lemnului, treceau la răcire, se scotea din cuptor cu ajutorul unei mașini de ridicat și se trecea în camera de răcire, unde se golea. In locul retortei

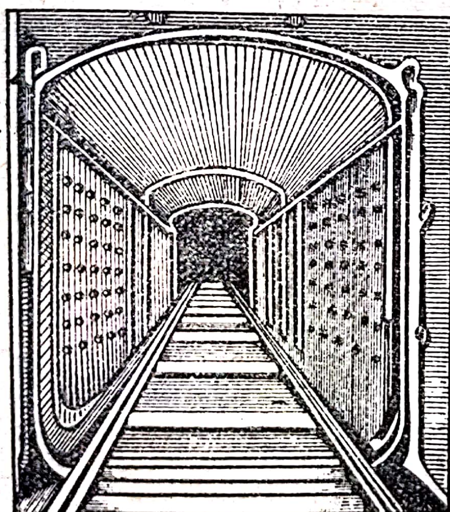


Fig. 32. Aspectul interior al unei retorte-vagon

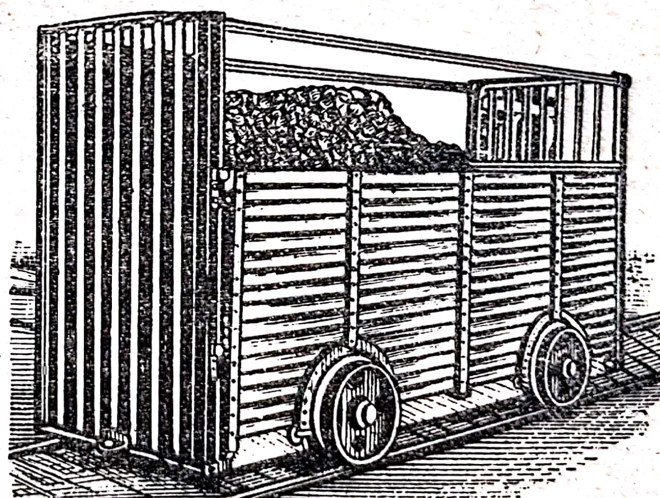


Fig. 33. Vagonet pentru retorta-vagon

scoase se introducea o altă retortă, încărcată în prealabil cu lemne. Instalațiile cu retorte de acest fel dau un cărbune mai bun și au o capacitate mai mare de producție. Condițiile de muncă la aceste instalații sînt mai bune

decît la instalațiile cu retorte fixe. Se utilizează, de asemenea, retorte orizontale, care, și ele pot fi scoase.

Un alt pas înainte pe calea mecanizării procesului tehnologic, a măririi randamentului și a îmbunătățirii calității produselor, poate fi considerat introducerea retortelor-vagon. În retorta al cărui interior este arătat în fig. 32 încap patru vagonete (fig. 33), avînd fiecare o capacitate de cîte 9 m^3 de lemne. Retorta este închisă în ambele părți cu uși din fontă și se încălzește la exterior cu gaze de ardere, provenite din două focare, montate în părțile laterale ale retortei. Vagonetele cu combustibil intră întîi în uscător, unde, pentru uscarea lemnelor, se utilizează gazele de ardere care încălzesc retortele. Carbonizarea durează circa 24 h, după care vagonetele se trec în camera de răcire; în locul lor se introduc în retortă, din uscătoare, alte vagonete. Dimensiunile aproximative ale retortelor sînt: lungimea 18 m, lățimea circa 2 m, înălțimea circa 2,75 m.

O capacitate de producție mai mare a aparatelor și indici mai buni de funcționare se obțin în cazul procesului continuu, în aparate cu încălzire interioară. În astfel de aparate se stabilește un regim constant, se obține un amestec de vapori și gaze cu compoziție constantă, fapt care influențează în mod favorabil toți indicii de funcționare ai instalației.

În fig. 34 este reprezentată o retortă cu funcționare continuă, pentru distilarea uscată a deșeurilor de lemn. Această retortă este construită din oțel, căptușită în interior cu cărămidă și acoperită la exterior cu un strat termoizolant. Înălțimea retortei este de circa 13 m, iar diametrul interior — de circa 2,75 m.

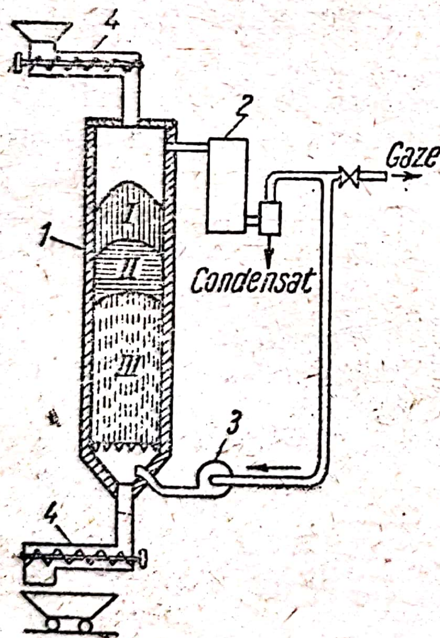


Fig. 34. Retortă cu funcționare continuă pentru distilarea uscată a deșeurilor de lemn:
1 — retortă; *2* — răcitor; *3* — ventilator; *4* — transportor cu șurub elicoidal pentru încărcarea surceleior și descărcarea cărbunelui; *I* — zona de uscare; *II* — zona reacțiilor exotermice; *III* — zona de răcire a cărbunelui

Deșeurile de lemn, uscate și preîncălzite la 150 °C, se introduc în retortă, pe sus, printr-un dispozitiv cu închidere dublă. Cărbunele se descarcă în mod continuu pe la partea inferioară a retortei, care servește drept stingător, de unde se descarcă printr-un dispozitiv, de asemenea cu închidere dublă. Lemnele și cărbunele se deplasează în retortă de sus în jos, în contracurent cu gazele necondensabile, formate la distilarea uscată, care se introduc în retortă prin partea inferioară. Gazele și vaporii, evacuați din retortă prin partea superioară, intră în răcitor. Condensatul se separă de gaze și trece la prelucrare. În timpul deplasării materialului prin retortă, au loc toate etapele procesului: în partea superioară a retortei au loc procese endotermice, în partea mijlocie — reacții exotermice, în partea inferioară — răcirea cărbunelui. Gazul introdus în retortă se încălzește pe seama căldurii cărbunelui de lemn și a căldurii produsă de reacțiile exotermice. Căldura gazului se utilizează pentru a încălzi materia primă și pentru a realiza procesele endotermice. Datorită acestui mod de funcționare, procesul, în ansamblul său, se realizează în mod autotermic, cu alte cuvinte fără un consum de căldură din

afară, iar fiecare etapă a procesului are loc în condiții optime, fiind exclusă posibilitatea unor supraîncălziri locale.

Aparatul are o capacitate mare de producție, combustibilul se consumă numai pentru uscarea deșeurilor de lemn, randamentul de acid acetic este cu 25% mai mare, iar randamentul de gudron — de două ori mai mare decît în aparatele cu funcționare periodică. Trebuie menționat, însă, că mangalul obținut din deșeurile de lemn nu este adecvat pentru a fi utilizat în furnale.

Prelucrarea produselor volatile formate la piroliza lemnului

La răcirea amestecului de vapori și gaze, datorită diferenței dintre punctele de fierbere ale componenților amestecului și diferenței dintre coeficienții de solubilitate în apă, se formează trei produse inițiale: gudron, strat apos (apă pirolignoasă) și gaze necondensabile.

Gudronul conține fenol și derivații acestuia, ca eteri metilici, în speță pirocatehină, pirogalol și metil — pirogalol, cum și furan, silvan, alcool, acizi, hidrocarburi. *Stratul apos* conține acizii formic, acetic, propionic etc., alcoolii metilic, etilic și alcooli superiori, cetone — acetonă, metil-etil-cetonă etc. — acetaldehidă, furfurol, silvan, esteri, hidrocarburi. *Gazele* conțin circa 50% CO_2, 34% CO, 14% CH_4, 1,5% H_2.

Din stratul apos și din gudron se extrag produse valoroase, iar gazul se utilizează drept combustibil.

Procedeul cel mai simplu, și in același timp cel mai puțin economic, de prelucrare a amestecului de vapori și gaze, este separarea produselor primare menționate, prin răcirea amestecului imediat după ieșirea din retortă sau cameră. Aplicînd acest procedeu, care și-a păstrat importanța numai pentru instalații mici, amestecul de vapori și gaze se îndreaptă spre răcitoare cu apă sau cu aer, confecționate din cupru (cuprul rezistă la acțiunea acidului acetic). Condensatul se separă de gaze în separatorul de gaze și se colectează în decantoare. Gazele se îndreaptă spre un turn de răcire cu umplutură, stropit cu apă, pentru a îndepărta, prin spălare, vaporii de alcool metilic și de acid acetic și apoi, spre combustie. În decantor, condensatul se separă în două straturi: gudronul (gudron de decantare) și stratul apos care se adună cu apele de spălare. La distilarea foioaselor, în stratul inferior se găsește gudronul, iar în stratul superior stratul apos; la distilarea rășinoaselor, gudronul are o densitate mai mică decît stratul apos, formînd, în acest caz, stratul superior.

Pentru a mări randamentele de acid acetic și de alte substanțe și pentru a simplifica prelucrarea ulterioară a produselor primare, este rațional ca gudronul să fie separat din amestecul de vapori și gaze la o temperatură superioară temperaturii la care începe formarea distilatului apos. Separarea gudronului se execută în diferite tipuri de separatoare de gudron. Aparatul cel mai indicat pentru îndepărtarea, din amestecul de vapori și apă, a ceței de gudron care se formează prin răcirea amestecului de vapori și apă, este filtrul electric (v. pag. 199), în care se obține un grad de purificare de 98%, consumul de energie fiind redus. Acest aparat a găsit o largă aplicare în toate uzinele mari. În uzinele de capacitate mai mică se utilizează separatoare de gudron cu talere, în care amestecul de vapori și gaze trece printr-un strat de lichid care se află pe talere.

Un procedeu vechi de prelucrare a stratului apos este acela de obținere a acetatului de calciu. Stratul apos se încălzește într-un cazan de distilare cu abur indirect. Gudronul

dizolvat în apă rămîne în cazan (formînd așa-numitul „gudron de cazan“), iar vaporii de apă, de acid acetic, de alcool metilic și de alte substanțe, intră în alte cazane cu lapte de var, unde se captează acidul acetic. După aceea, vaporii se răcesc într-un răcitor cu apă. Astfel, se condensează alcoolul brut, care conține circa 10% alcool metilic. Prin rectificare, acest produs brut se separă într-o serie de fracțiuni.

Din soluția care se formează în cazane prin evaporare urmată de uscare, se obține *pulbere de acetat de calciu* ce conține 62—85% săruri de acizi organici volatili (exprimați în acetat de calciu). Randamentul de pulbere se ridică la 35 kg pentru 1 m^3 de lemn de mesteacăn. Pulberea se tratează cu acid sulfuric, obținîndu-se astfel un acid acetic impurificat. Din acest acid, prin rectificare și purificare, se obține acidul acetic tehnic, cel pur și cel glacial. Pentru a obține acetonă, pulberea se încălzește, în lipsa aerului, la 430 ... 490 °C. În acest caz are loc reacția:



$$Ca(CH_3COO)_2 = CH_3COCH_3 + CaCO_3.$$

Acetona brută, obținută în acest mod, se rectifică.

„Gudronul de cazan“ care se obține din foioase conține circa 8% acid acetic ce poate fi antrenat cu abur direct. Din gudronul de decantare se obțin agenți de flotație, antioxidanți, smoală și alte produse.

Cum se vede din descrierea de mai sus, procedeul de obținere a pulberii din stratul apos constă dintr-un număr mare de operații, necesită consum de var și de acid sulfuric, cum și consumul unei mari cantități de căldură. El se aplică la prelucrarea distilatului mai concentrat, care se obține la distilarea uscată a lemnului de foioase, și numai în instalații mici.

În instalațiile mari și moderne, prelucrarea ulterioară a stratului apos se face *prin procedee de extracție*. Acidul acetic se extrage cu un solvent și apoi *extractul* obținut se distilă. Solventul recuperat se utilizează din nou pentru extracție.

Pentru a extrage acidul acetic din stratul apos, se utilizează solvenți cu punct de fierbere inferior punctului de fierbere al acidului acetic și solvenți cu punct de fierbere înalt. Din prima categorie face parte acetatul de etil. Acest ester are o temperatură de evaporare scăzută, coeficientul de repartiție a acidului acetic între ester etilic și apă este foarte mare, iar solubilitatea apei în ester, și a esterului în apă, este foarte mică.

Pentru extracția acidului acetic cu acetat de etil, procesul se reduce la următoarele: din stratul apos se distilă alcoolul metilic. Continuînd distilarea și condensarea vaporilor, se obține o soluție apoasă de acid acetic, liberă de gudron. Această soluție se tratează cu acetat de etil, pentru a extrage acidul acetic. Extracția se execută într-o coloană de extracție cu talere — extractor — (fig. 35), confecționată din cupru. Soluția se introduce în coloană pe la partea superioară, iar esterul pe la partea inferioară. Datorită diferenței dintre densități, esterul se ridică spre partea superioară, dizolvînd acidul acetic. În extractor alternează talere neperforate, care nu ajung pînă la pereții coloanei, și talere cu un orificiu central, fapt care lungește drumul lichidelor și asigură agitarea soluțiilor. Soluția de acid acetic în acetat de etil, care se evacuează din extractor pe la partea superioară, conține circa 3% acid acetic. După antrenarea esterului se obține acid acetic 65—70%. Soluția apoasă de ester, care se scurge în partea inferioară, conține 6—8% acetat de etil și 0,2—0,3% acid acetic. Esterul se separă din soluție prin rectificare și se introduce din nou în proces.

Cînd pentru extracția acidului acetic se utilizează solvenți cu punct de fierbere înalt (de exemplu uleiul din gudronul de lemn sau crezol), stratul apos se evaporă în cazanul de distilare *1* (fig. 36) și vaporii intră pe jos, prin supraîncălzitorul *2*, în coloana de extracție *3*, stropită de sus cu solvent. În soluție trece 90% din cantitatea totală de acid acetic. Acidul acetic se distilă din soluție, în vid, obținîndu-se acid 80—90%. După răcire, uleiul se

utilizează din nou pentru stropirea extractorului. Pierderile de ulei sînt de 0,4% din greutatea stratului apos.

Procedeele de extracție se aplică, de asemenea, pentru a extrage acidul acetic din soluțiile sale diluate, care se obțin la fabricarea acetil-celulozei. Aceste procedee sînt mult mai economice decît procedeul preparării pulberii de acetat de calciu, necesitînd un consum mai mic de căldură și dînd randamente mult mai mari. Trebuie menționat, însă, că și prin procedeele de extracție se consumă o cantitate mare de căldură. Din această cauză, prezintă un interes deosebit procedeul prin care acidul acetic se extrage direct din amestecul de vapori și gaze, imediat după separarea gudronului din amestec. Acest *procedeu de obținere directă* a acidului acetic necesită utilizarea unui solvent care să nu se modifice în mod simțitor în cazul unei folosiri repetate pentru extracția acidului acetic și în care să nu se dizolve de loc celelalte substanțe conținute în amestec.

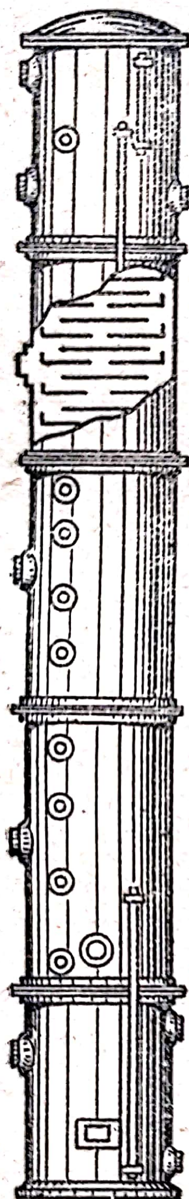


Fig. 35. Coloană de extracție

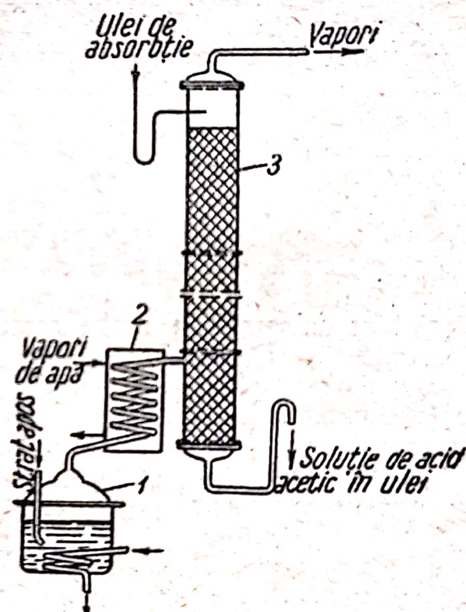


Fig. 36. Instalație pentru extracția acidului acetic din amestecul de vapori:

1 — cazan de distilare; 2 — supraîncălzitor; 3 — coloană de extracție

Din amestecul de vapori și gaze, care se obține prin carbonizarea în cuptoarele Kozlov și în alte cuptoare, acidul acetic se extrage după ce este separat de gudron, prin spălare în turnuri stropite cu soluție apoasă de acetat de calciu. Pentru stropirea turnului se admite o soluție neutră sau slab alcalină; soluția slab acidă, care se scurge din turn, se neutralizează cu lapte de var și se aduce din nou la stropire. Concentrația maximă a soluției este determinată de solubilitatea acetatului de calciu în apă. O parte a soluției care circulă se scoate din circuit, pentru evaporare și pentru separarea pulberii de acetat de calciu.

Fabricarea colofoniului și a terebentinei

Pentru fabricarea colofoniului și a terebentinei se utilizează rășină — *rășina proaspătă* sau așa-numita rășină de trunchi (trunchiuri de pin, corhănite după cîțiva ani de la tăierea arborilor).

Rășina se obține și prin crestarea trunchiului. Rănind superficial trunchiul, rășina care se află în canalele rezinifere sub presiune mărită, începe să se scurgă în afară. Rășina se colectează în recipiente. După cîtva timp, canalele rezinifere se înfundă și, datorită acestui fapt, crestarea trebuie reînnoită. În regiunile friguroase (regiunile nordice), pinul dă în cursul unui sezon circa 0,7 kg rășină la fiecare crestare. Pe fiecare arbore se fac două—patru crestături. Rășina conține, în medie, pînă la 75% acizi rezinici, care prin topire formează colofoniul și pînă la 24% terpene, din care se obține uleiul de terebentină.

Pentru curățirea de impurități și pentru îndepărtarea apei, rășina se topește și se separă de stratul inferior, apos, care s-a format. Din rășina curățită, se distilă terpenele.

Conținutul în substanțe rășinoase al rășinii de trunchi de pin, se ridică la 25%. Prin distilarea uscată a rășinii (la 160 °C), distilă întîi terebentina și vaporii de apă. La temperaturi mai înalte se produce piroliza lemnului cu separare de acizi rezinici, care se descompun, în parte, formînd uleiuri rezinice și uleiuri de colofoniu.

Mai perfecționate sînt procedeele de extracție, cu ajutorul cărora se obțin randamente mai mari și un colofoniu și o terebentină de calitate mai bună. Rășina uscată la aer (20—25% umiditate), se mărunțește și se tratează cu solvenți. Este indicat ca terebentina din surcele să fie antrenată, în prealabil, cu abur direct. Din soluția care conține 4—8% rășini se distilă solventul, iar ca reziduu se obține colofoniu. După extracție, surcelele se pot folosi la fabricarea celulozei sulfat.

Mai simplu este procedeul alcalin, care constă în prelucrarea surcelelor, mărunțite, cu soluții diluate de hidroxid de sodiu, la o temperatură mai înaltă. Terebentina se antrenează, în prealabil, cu abur direct. Acizii rezinici reacționează cu alcaliile, dînd săruri solubile în apă (săpunul de colofoniu), care se separă din soluție prin adăugare de sare comestibilă. Săpunul de colofoniu se folosește, ca atare, la fabricarea hîrtiei de scris și a săpunului.

Colofoniul se folosește în multe ramuri ale industriei: în industria hîrtiei, a săpunului, a lacurilor și vopselelor, a cauciucului, în cea electrotehnică etc. Terebentina se utilizează ca solvent în industria lacurilor și vopselelor, la obținerea camforului sintetic (folosit la fabricarea celuloidului și a filmelor de cinematograf), în industria farmaceutică.

2. SEMICOCSIFICAREA TURBELOR, A CĂRBUNILOR BRUNI, A HUILELOR ȘI A ȘISTURILOR BITUMINOASE

Semicocsificarea turbei

Turba a început să fie supusă pirolizei încă în secolul al XVII-lea, în scopul de a găsi un înlocuitor al cărbunelui de lemn folosit în furnale. Cum se știe, ulterior s-a trecut, însă, la folosirea cocsului din huile.

Procesul de semicocsificare a turbei constă în încălzirea ei în absența aerului, la 550 . . . 600 °C.

Semicocsul de turbă posedă o rezistență mecanică redusă, o reactivitate înaltă, o putere calorifică mare și conține cantități mici de sulf și de fosfor. Din acest motiv, folosirea acestui semicocs prezintă interes pentru fabricarea cărbunilor activi, în industria sticlăriei (drept dezoxidant), la fabricarea carburii de calciu și la gazogenele vehiculelor.

De mare importanță este și produsul lichid obținut la semicocsificarea turbei, *gudronul primar* *). La prelucrarea acestui gudron se obțin ceruri,

*) Produsele obținute la semicocsificare se numesc produse primare, spre deosebire de produsele obținute la piroliză la temperaturi înalte, adică produsele obținute la cocsificare, care se formează în urma acțiunii termice ulterioare asupra produselor primare.

parafine, smoală și alte produse. Din soluția apoasă de sub gudron se pot extrage produse valoroase, ca acid acetic și fenol. Gazul de semicocsificare se folosește la încălzirea cuptoarelor.

În Rusia, semicocsificarea turbei a început să fie realizată încă în secolul al XIX-lea. În anul 1901, la stația de cale ferată Redkino au fost construite cuptoare cu funcționare continuă. După Marea Revoluție Socialistă din Octombrie, s-a acordat o atenție deosebită prelucrării chimice a turbei. Studiul proceselor de piroliză a turbei și al prelucrării produselor de piroliză se bucură de o mare amploare; s-a construit un nou tip de cuptor, cu încălzire interioară.

Alături de piroliza turbei, se dezvoltă gazificarea turbei, cu obținerea de gaz de generator și, în același timp, de gudron, asemănător, în privința compoziției sale, cu produsul obținut la semicocsificare. Gazul de generator este un bun combustibil pentru cuptoarele industriale. În acest mod, se poate obține și un amestec de gaze pentru sinteza amoniacului, a alcoolilor și a altor produse.

Desfășurarea proceselor și, în special, compoziția produselor obținute la semicocsificarea turbei, depind de compoziția turbei. Turba conține celuloză și alți hidrați de carbon, lignină, acizi humici, bitumuri, substanțe solubile în apă și substanțe ușor hidrolizabile, în diferite proporții. Stabilitatea cea mai mică la acțiunea termică o prezintă substanțele oxigenate: hidrații de carbon, lignina, acizii humici, care se descompun cu degajarea unei cantități mari de căldură (pentru comportarea hidraților de carbon și a ligninei la piroliză v. pag. 167). La piroliza acizilor humici se obține o cantitate mare de semicocs și de gaze și o cantitate relativ mică de gudron care conține fenoli și uleiuri neutre. Produsul principal obținut la piroliza bitumurilor este gudronul. Reacțiile de scindare a bitumurilor se produc chiar și la temperatura de circa 280 °C, însă, în modul cel mai intens, la 330 . . . 340 °C.

Desfășurarea procesului de semicocsificare depinde în special de gradul de încălzire. La temperaturi sub 170 °C, viteza de descompunere este foarte mică și printre produsele de descompunere predomină bioxidul de carbon și apa. La circa 170 °C, în condensat apare gudron. Pînă la 250 °C, reacțiile se desfășoară lent, cu formare de gaze, de apă, de acid acetic și de gudron. Descompunerea cea mai intensă se observă între 250 și 400 °C, cînd se obțin randamente mari de gaz, de gudron, de apă rezultată prin descompunerea materiei prime, de acid acetic, de fenol. În intervalul de temperatură cuprins între 400 și 550 °C scade formarea de produse de descompunere. La temperaturi și mai înalte se formează aproape exclusiv gaze.

La fel ca și la piroliza lemnului, în etapa inițială a semicocsificării este necesar a se introduce căldură din afară; în schimb, la circa 250 °C procesul trece printr-o etapă în care predomină reacțiile exotermice și temperatura se ridică pe seama căldurii de reacție. În această privință, există o deosebire foarte mare între lemn și turbă. În ultimul caz, datorită prezenței în turbă a unor combinații oxigenate, cu compoziție foarte diferită, etapa reacțiilor exotermice se întinde pe un interval mare de temperatură și, din această cauză, nu se manifestă în mod atît de vizibil.

Pentru a ilustra relația dintre gradul de încălzire și randamentul de produse, se prezintă mai jos date privind randamentele (în %) raportate la turba uscată) obținute la descompunerea turbei din stratul superior, cu degradare medie:

Temperatura finală de încălzire, °C	Gudron, %	Apă rezultată prin descompunerea materiei prime, %
350	6,82	8,07
400	17,45	14,00
500	31,10	17,00

Randamentul de gaze, la 1 kg de turbă anhidră, este de circa 13,6 l la 350 °C, de 106 l la 500 °C şi de 211,6 l la 800 °C. O mare influenţă asupra desfăşurării procesului are durata de încălzire. Pe măsură ce se măreşte durata de încălzire, creşte şi rolul reacţiilor secundare, randamentul de gudron scade şi se formează o cantitate mai mare de apă. Rezultate analoge se obţin mărind dimensiunile bucăţilor de turbă şi micşorînd porozitatea acestora, fapt care se explică prin mărirea corespunzătoare a duratei de menţinere, în contact cu materialul încălzit, a materiilor volatile formate la semicocsificare.

În cazul încălzirii interioare cu ajutorul unui gaz inert (agentul termic), îndepărtarea materiilor volatile se produce mai repede şi, din această cauză, randamentul lor creşte.

Semicocsificarea turbei se realizează în aparate cu funcţionare continuă şi cu încălzire interioară. Unul din aparatele de acest tip este reprezentat în fig. 37. Turba care se introduce în cuptor pe sus, se încălzeşte în parcursul spre baza cuptorului, se usucă şi suferă o semicocsificare. Semicocsul se răceşte în partea inferioară a cuptorului şi se descarcă în vagonete. Produsele gazoase şi vaporii rezultaţi prin semicocsificare ies din cuptor pe la partea superioară şi se introduc în aparatura de condensare şi de purificare a gazelor. Gazele obţinute se folosesc pentru a obţine în cuptor condiţiile termice necesare. În acest scop, gazele se împart în trei curenţi. Un curent de gaze reci se introduce în cuptor pe la partea inferioară, trece printr-un strat de semicocs, încălzindu-se şi intră apoi în zona de cocsificare. Deoarece cantitatea de căldură introdusă cu acest curent de gaze nu este suficientă pentru a efectua procesul, în zona de semicocsificare se introduce un al doilea curent de gaze, încălzit, în prealabil, în recuperatoare, la circa 600 °C. Combustibilul folosit la încălzirea acestui curent de gaze este cel de-al treilea curent de gaze.

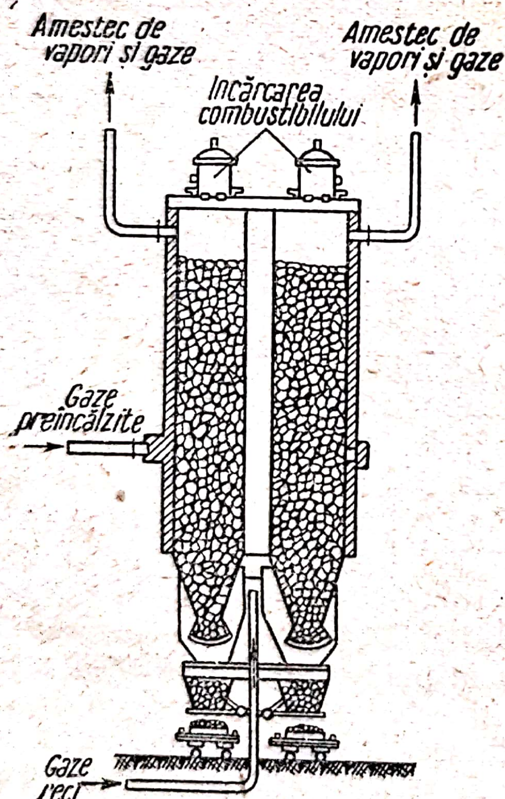


Fig. 37. Cuptor pentru semicocsificarea turbei

Produsele volatile formate la semicocsificarea turbei pot fi separate prin diferite metode. Se foloseşte, de exemplu, următoarea schemă: amestecul de vapori şi gaze trece printr-un filtru electric, în care se separă gudronul, apoi prin două turnuri de spălare stropite cu apă, în care se condensează vaporii de apă; în apă se dizolvă amoniacul, acidul acetic, fenolii şi alte substanţe.

Semicocsificarea cărbunilor bruni și a huilelor

Procesul de semicocsificare a cărbunilor bruni și a huilelor constă în încălzirea lor la 500 ... 600 °C, în absența aerului. Pentru semicocsificare se pot folosi diferite feluri de combustibili (neadecvați pentru cocsificare) care dau un randament mare de gudron.

Semicocsificarea cărbunilor minerali se realizează pe scară industrială, incepînd de la jumătatea secolului al XIX-lea. Gudronul de semicocsificare se folosea inițial la fabricarea produselor de iluminat, a uleiurilor de uns și a parafinei. Procedeele moderne de prelucrare a gudroanelor oferă posibilitatea de a obține din acestea un combustibil lichid, un gaz cu o putere calorifică mare și un combustibil solid care arde fără fum. Semicocsificarea este unul dintre procedeele de prelucrare a combustibilului solid, pentru obținerea de combustibili lichizi.

Compoziția și randamentul de gudroane de semicocsificare depind de tipul cărbunelui folosit. Toate gudroanele conțin hidrocarburi parafinice, olefinice, naftenice și aromatice. Cărbunii humici dau gudroane cu un conținut mare de fenoli (35—50%), iar cărbunii sapropelici dau gudroane lipsite de fenoli. O poziție intermediară este ocupată de cărbunii micști. Cărbunii sapropelici dau randamentul maxim de gudron (pînă la 60%).

Gazul de semicocsificare se caracterizează printr-un conținut mare de hidrocarburi și, datorită acestui fapt, are o putere calorifică mare. Mai jos se redă compoziția aproximativă (în %) a gazului obținut în U.R.S.S. prin semicocsificarea unori cărbuni bruni și huile:

	Din cărbuni bruni	Din huilă
Hidrogen	5—23	11—20
Azot	2—17	3—25
Oxid de carbon	4—9	3—11
Bioxid de carbon	3—34	7—14
Metan și omologi	21—59	46—63
Hidrocarburi nesaturate	1—8	1—5
Hidrogen sulfurat	8—40	1—7

Puterea calorifică a gazului obținut din cărbuni bruni variază între 3 500 și 6 000 kcal/m³, iar a gazului obținut din huilă, între 5 500 și 8 700 kcal/m³. Datorită puterii calorifice mari, gazul poate fi transportat la distanțe mari și folosit pentru uzul casnic și industrial, prin amestecarea lui cu gaze cu o putere calorifică mică. Hidrogenul, metanul și olefinele pot fi folosite în industriile chimice, pentru sinteza amoniacului, a alcoolilor și a altor substanțe.

Semicocsul, produs solid obținut prin semicocsificare, este un material format din bucăți sau din pulbere neaglomerată. În comparație cu materia primă, semicocsul conține o cantitate mai mare de carbon, o cantitate mai mică de hidrogen și o cantitate mai mare de cenușă.

În tabela 10 se compară compoziția și puterea calorifică a unor cărbuni bruni și huile din U.R.S.S., cum și a semicocsurilor obținute din aceste materii prime.

Cum rezultă din tabela 10, puterea calorifică a semicocsului este, de obicei, mai mare decît cea a cărbunelui.

Semicocsul este un combustibil ușor inflamabil, care arde fără fum. Din cărbunii neaglutinabili sau necocsifiabili se obține un cocs cu o rezistență mecanică redusă; este rațional ca acest cocs să fie folosit chiar la locul de fabricație, pentru producerea de energie electrică.

Tabela 10

Comparație între compoziția cărbunilor și a semicocsurilor

Cărbuni și semicocsuri	Conținutul (în%) de masă organică convențională		Randamentul de materii volatile, %	Puterea calorifică, kcal/kg
	Carbon	Hidrogen		
Cărbuni bruni	68—73	3,9—5,9	47—59	6 320—6 900
Semicocs	84—89	2,7—3,8	13—16	7 720—8 030
Huile	74—85	4,8—6,0	31—48	7 340—8 490
Semicocs	87—91	3,1—4,0	9—19	7 780—8 220

Semicocsificarea se execută în cuptoare cu încălzire interioară și exterioară. În cuptorul descris mai sus (v. pag. 176) se prelucrează cărbuni necocsifiabili.

Din amestecul de vapori și gaze, care se formează prin semicocsificare, se separă un gudron; prin spălare cu uleiuri, se separă hidrocarburile ușoare. Aceste hidrocarburi se distilă din soluția obținută, se condensează și se obține benzină; uleiul de absorbție se folosește din nou, pentru spălarea gazului.

Din gudroanele de semicocsificare se extrag fenoli, fracțiuni de benzină și de petrol lampant, iar reziduul greu se crachează sau se hidrogenează pentru a mări randamentul de benzină.

Semicocsificarea șisturilor bituminoase

O particularitate caracteristică a șisturilor bituminoase este conținutul mărit în hidrogen al masei organice, datorită căruia, la piroliza șisturilor se formează o mare cantitate de gudron.

Prin semicocsificarea șisturilor bituminoase se obțin semicocs, gudron, benzină și gaz. Pentru ilustrare, se menționează datele randamentului de produse obținute la semicocsificarea șistului provenit din zăcămîntul Cohtla-Iarve (Republica Sovietică Socialistă Estonă).

Randamentul, în % din greutatea șistului uscat:

Gudron	34,4
Semicocs	55,8
Apă	1,5

Cantitatea de gaz obținută este de 68 m³/t.

Gudronul de șisturi este format în special din hidrocarburi. Circa 65% din masa organică a șistului se transformă în gudron, din care se obțin aceleași produse ca și la prelucrarea țițeiului.

Semicocsul conține o cantitate mică de carbon (circa 10%). Randamentul este mare în raport cu conținutul înalt în substanțe minerale al materiei prime inițiale. Datorită conținutului mare de var, semicocsul obținut din șisturi este un material prețios pentru fabricarea cimentului. Randamentul de gaze este foarte mic.

Procentajul cel mai mare de gudron și de gaze se formează în intervalul de temperatură cuprins între 325 și 400 °C. Prin încălzire lentă a șisturilor, masa lor organică poate trece în stare lichidă la circa 370 °C (acest proces se numește bituminizare). Pentru a evita această bituminizare, încălzirea trebuie să fie rapidă.

Pentru semicocsificarea șisturilor se folosesc în special cuptoare tunel. Secțiunea transversală a unui astfel de cuptor este reprezentată în fig. 38. Cuptorul constă din tunelul *1* și canalul de încălzire *3*. În tunel se introduc vagonetele *2* cu materia primă, iar în canalul de încălzire se montează radiatoarele *4*. Tunelul este construit din oțel. Prin registre care se închid etanș, el este împărțit în trei camere: camera de uscare, camera de semicocsificare și cea de răcire, în fața căreia există registre pentru un vagonet. Vagonetele se deplasează în mod periodic în tunel, pe șine. Canalul de încălzire este căptușit cu cărămidă refractară. În camera de uscare șistul trebuie să fie încălzit la circa 100 °C, iar în camera de semicocsificare — la 470 °C. Căldura se introduce în cuptor în modul următor: amestecul de vapori și gaze, care se degajă în cursul semicocsificării, se încălzește în calorifere și se introduce din nou în tunel, pentru încălzirea șistului. Vagonetul are un fund dublu. Fundul interior este alcătuit dintr-un grătar, iar fundul exterior este prevăzut cu un racord, pentru introducerea amestecului de vapori și gaze, care trece prin stratul de șist de jos în sus și intră apoi în țevile caloriferului. Circulația amestecului se realizează cu ajutorul unui ventilator confecționat din oțel rezistent la temperaturi înalte. O parte din amestecul de gaze și vapori se trimite la prelucrare.

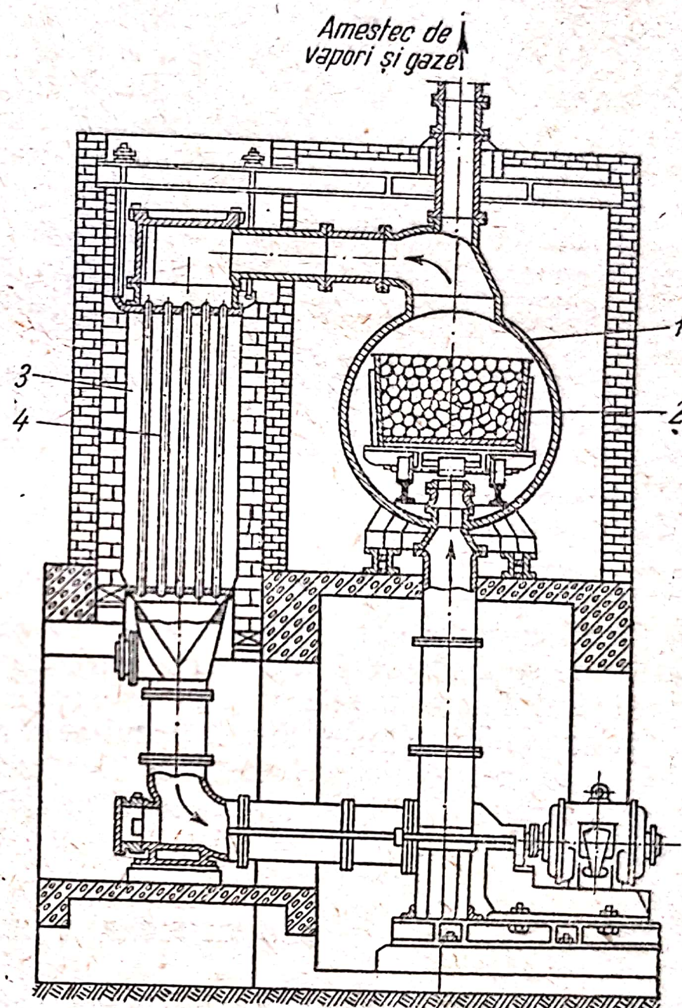


Fig. 38. Secțiunea transversală prin cuptorul tunel pentru semicocsificarea șisturilor bituminoase:
1 — tunel; *2* — vagonet; *3* — canal de încălzire; *4* — radiator

Gazele de ardere circulă în canalul de încălzire în sens opus circulației vagonetelor în tunel. La intrarea în canalul de încălzire, temperatura gazelor de ardere este de circa 800 °C, iar la ieșirea din camera de uscare — de circa 200 °C. Pentru reglarea temperaturii gazelor de ardere, se folosește o recirculare parțială a acestora.

Durata procesului de semicocsificare este de circa trei ore.

Pentru fabricarea unui gaz cu putere calorifică mare, șisturile se încălzesc la 800 . . . 900 °C, cu alte cuvinte se efectuează un *proces de cocsificare*. Astfel se obține un gaz care are o putere calorifică de circa 4 500 kcal/m³N, în cantitate pînă la 400 m³N la 1 t de șisturi bituminoase.

Conținutul aproximativ în componenți combustibili ai gazului (%) este următorul:

H_2	40
CH_4	25
CO	10

Oxidul de carbon se formează în special datorită participării la proces a vaporilor de apă care se introduc în cuptor. Produsul solid conține circa 15% C. Datorită conținutului mare în oxid de calciu, el poate fi folosit la fabricarea materialelor de construcție. Pentru a obține randamente maxime de gaze, în cuptor trebuie create condiții care favorizează piroliza produselor volatile primare. Formarea acestor substanțe cu cea mai mare intensitate are loc la circa 400 °C, iar pentru descompunerea lor este necesară o încălzire destul de îndelungată, la o temperatură apropiată de 900 °C. Durata de menținere a produselor volatile în cuptor, la temperatură înaltă, se poate mări, realizîndu-se o circulație în curent paralel a produselor solide și volatile.

Pentru cocsificarea șisturilor bituminoase se folosesc cuptoare de același tip ca și cuptoarele pentru cocsificarea huilelor, examinate în cele ce urmează (v. pag. 185). Aceste cuptoare sînt formate din camere verticale, înguste, încălzite la exterior, legate în baterie. Spre deosebire de cuptoarele de cocsificare, acestea sînt aparate cu funcționare continuă. Șisturile bituminoase se introduc în cameră pe la partea superioară, produsele solide și cele volatile se deplasează în jos și se evacuează prin partea inferioară a camerei.

Gazul cu putere calorifică mare se folosește drept combustibil și după purificare se transportă la distanțe mari. Gazul se răcește, se separă gudronul și stratul apos de gudron, apoi este spălat pentru a îndepărta amoniacul, naftalina și hidrogenul sulfurat. Gazul se comprimă apoi la 5 at, se spală cu ulei absorbant, pentru a îndepărta hidrocarburile ușor condensabile; după aceea se comprimă la 50 at, se spală cu dietilen-glicol, pentru uscare, și se trimite la consum.

3. COCSIFICAREA HUILELOR

În anul 1735, cînd elaborarea fontei, prin folosirea cocsului de huilă, a fost realizată pentru prima dată cu succes, pe scară industrială, a început să se dezvolte o nouă industrie, a cocsificării huilelor. Această industrie a jucat un rol imens în dezvoltarea științei și a tehnicii.

Pînă la mijlocul secolului al XIX-lea, cocsificarea se efectua în scopul fabricării *cocsului* metalurgic sau pentru obținerea *gazului de iluminat*. Uzinele de gaz au început să apară la începutul secolului al XIX-lea. În uzinele de gaz se prelucrau cărbunii care dădeau un randament mare de gaze. Deoarece gazul era destinat iluminării și încălzirii, el trebuia curățit de impurități dăunătoare; se obținea astfel un deșeu — gudronul de huilă.

Începînd cu a doua jumătate a secolului al XIX-lea, situația se modifică. *Gudronul de huilă* devine o materie primă valoroasă, folosită la fabricarea materiilor colorante și a preparatelor farmaceutice. Se construiesc uzine cocsochimice care fabrică cocs, gaze (gazul de cocserie purificat) și produse chimice, ca: benzen, toluen, xileni, naftalină, antracen, fenol, smoală, sulfat de amoniu, cianuri, sulf și numeroase alte produse.

La începutul secolului al XX-lea, gazul de cocserie, care în trecut se folosea numai drept combustibil — la încălzirea cuptoarelor de cocsificare — devine materia primă pentru fabricarea amoniacului sintetic, iar ulterior și pentru fabricarea alcoolilor etilic și metilic, ca și a altor produse.

Gazele de cocserie și gazul de putere calorifică mare, obținut după extracția hidrogenului din gazul de cocserie, se folosesc la încălzirea cuptoarelor metalurgice, drept combustibil de uz casnic și drept combustibil pentru motoare cu ardere internă. Gazele de generator și de furnal, cu putere calorifică mică, se folosesc din ce în ce mai mult la încălzirea cuptoarelor de cocsificare. Astfel, s-au stabilit legături între industria metalurgică, industria cocsochimică și industria chimică, legături care permit utilizarea cărbunilor minerali de toate felurile la fabricarea multor produse de mare importanță pentru economia națională, fără a mai rămîne deșeuri.

În Rusia, pînă la primul război mondial, cocsificarea huilelor se făcea, în proporție destul de mare, în regiunea Donbasului. Primele cuptoare cu captarea produselor de distilare au fost construite în anul 1889 la mina din Scerbinov. Totuși, cu rare excepții, produsele de distilare nu se captau, iar în cursul primului război mondial industria de explozivi și cea de produse farmaceutice au fost lipsite de un număr mare de materii prime.

După Marea Revoluție Socialistă din Octombrie începe o creștere vertiginoasă a industriei cocsochimice. În cursul primului plan cincinal se refac, se reconstruiesc și se construiesc noi uzine cocsochimice în regiunea Donbas și se creează o nouă bază metalurgică și de cărbune, combinatul Ural-Kuznețk. Cum se arată în rezoluția plenarei C. C. al P. C. (b) al U.R.S.S. din anul 1932, în U.R.S.S a fost creată o industrie a cocsului pe baza tehnicii avansate.

În cursul planurilor cincinale staliniste, în Donbas, în regiunea Niprului, în Urali și în Siberia, au fost construite noi întreprinderi cocsochimice complet mecanizate, utilate după ultima expresie a tehnicii. Baza de materii prime a acestei industrii a fost extinsă prin folosirea, în șarjele cuptoarelor de cocsificare, a unor amestecuri de cărbuni necocsificabili, cărbuni de gaz și cărbuni slabi.

În urma lucrărilor efectuate de către savanții sovietici, au fost create noi procedee de înnobilare a cărbunilor, pentru reducerea conținutului în cenușă și sulf. În planul cincinal 1946—1950 a fost prevăzută înnobilarea tuturor cărbunilor cocsificabili care au o cantitate de cenușă de peste 7%.

Au fost executate vaste lucrări pentru studierea procesului de cocsificare, au fost elaborate noi metode de determinare a capacității de cocsificare, a fost perfecționat regimul de cocsificare, au fost create noi construcții de cuptoare de cocsificare, a fost mărită capacitatea de producție, a fost redus consumul de căldură pentru cocsificare, a fost mărit randamentul de produse volatile și a fost extins sortimentul de produse.

Industria cocsochimică sovietică aprovizionează industria metalurgică și uzinele de amoniac sintetic cu cocs și cu gaz de cocserie și produce un număr foarte mare de diferite produse chimice.

Sarcina trasată de I. V. Stalin de a mări producția de fontă a U.R.S.S. pînă la 50 milioane t anual, în curs de aproximativ trei cincinale, cere o extindere și mai mare a producției de cocs metalurgic. În mod corespunzător, se mărește și producția de produse chimice obținute prin procesul de cocsificare.

Procesul de cocsificare

Prin cocsificarea cărbunelui se urmărește obținerea unui cocs metalurgic rezistent și poros, cum și a unor produse chimice. În acest scop, cărbunii se încălzesc, în absența aerului, la temperatura de 1 000 . . . 1 100 °C. Semicocsul, gazul primar și gudronul primar, care se formează prin încălzirea cărbunelui la 500 . . . 600 °C, se transformă ulterior, prin ridicarea temperaturii, *în cocs, gaz de cocserie și în gudron de huilă.*

Desfășurarea generală a procesului de cocsificare poate fi reprezentată după cum urmează. Pînă la temperatura de 200 °C se degajă umiditatea și gazele absorbite de cărbune, în special bioxidul de carbon și metanul. În intervalul de temperatură cuprins între 200 și 350 °C, substanțele care intră în compoziția cărbunelui încep să se descompună, cu formare de oxid de carbon, de apă și de alte combinații. Ridicînd temperatura în continuare, intervine faza stării plastice și se produce o descompunere energică a cărbunelui, cu formarea unui produs solid, semicocsul, la temperatura de 480 . . . 500 °C. Formarea semicocsului se termină la circa 600 °C. Continuînd ridicarea temperaturii, se produce, treptat, cocs. Randamentul de gudron scade prin ridicarea temperaturii la 850 °C și rămîne apoi constant. Randamentul de amoniac atinge un maxim la circa 700 °C. Randamentul de hidrocarburi benzenice crește cu ridicarea temperaturii (randamentul de benzen, pînă la 1 100 °C, randamentul de toluen — pînă la 900 °C). O dată cu ridicarea temperaturii, crește și randamentul de hidrogen, iar randamentul de metan și de omologi ai săi scade.

Procesul de formare a cocsului nu poate fi considerat ca definitiv lămurit. Cocsul metalurgic poate fi obținut numai din anumite calități de huile, sau din amestecurile lor. Cercetătorii sovietici consideră că procesele de cocsificare a cărbunilor și de formare a produselor gazoase și lichide de descompunere sînt rezultatul unui singur proces chimic, la baza căruia se află descompunerea termică a grupelor marginale ale macromoleculelor din cărbune, care se scindează prin încălzire. În acest caz se formează bitumuri cu punct jos de topire, care reprezintă totalitatea combinațiilor de diferite stabilități termice și cu diferite temperaturi de fierbere. Semicocsul se formează numai în urma reacției chimice dintre nucleele macromoleculelor, cum și în urma reacției dintre moleculele formate de catenele și nucleele laterale.

Bitumul uleios determină aglutinarea cărbunilor, iar bitumul solid — umflarea acestora, deci, conferă cărbunilor cocsificabili proprietatea necesară pentru aglutinarea șarjei. Cocsifică bine acei cărbuni din care se formează bitum uleios și bitum solid în anumite raporturi. Mărunțirea cărbunelui contribuie la trecerea acestuia în stare plastică. Încălzirea cărbunelui trebuie executată suficient de repede, pentru a evita volatilizarea prematură a bitumului uleios.

Calitatea cocsului este mult influențată de desfășurarea degajării de gaze în cursul procesului, determinată de compoziția șarjei și de condițiile de conducere a procesului. Dacă degajarea de materii volatile este maximă în perioada stării plastice, la temperaturi apropiate de cele ale formării semicocsului, atunci se obține un cocs de bună calitate. Cărbunii greu cocsificabili se descompun, degajînd din abundență gaze, înainte de a interveni faza de înmuiere. Dacă degajarea intensă de gaze se produce în perioada de după formarea semicocsului, are loc o contracție foarte mare și se obține un cocs cu fisuri, care se sfărîmă ușor sub acțiunea agenților mecanici.

Cum arată cercetările roentgenografice, cocsul conține în special cristale de grafit. Gradul de grafitizare a cocsului depinde de temperatura finală de cocsificare și crește o dată cu ridicarea acestei temperaturi. Procesul de grafitizare este însoțit de o contracție de volum, de apariția unor tensiuni interioare și de formarea unor fisuri în masa cocsului.

Materia primă pentru cocsificare

Necesitatea de a extinde baza de materii prime a industriei cocsochimice a dat un imbold studiului capacității de cocsificare a huilelor și a amestecurilor lor. Pe baza acestor lucrări, s-a putut constata că este posibilă obținerea unui cocs metalurgic, de bună calitate, nu numai din cărbunii de marca K, folosiți de obicei pentru cocsificare, ci și din amestecuri formate din cărbuni de diferite mărci, putîndu-se realiza concomitent și mărirea randamentului de produse chimice.

Capacitatea de cocsificare a cărbunilor este determinată de proprietatea lor de a trece în stare plastică și de proprietățile manifestate în această stare, în special de presiunea dezvoltată prin umflarea masei de cărbune. O presiune prea puternică poate produce avarii căptușelii cuptoarelor. Cărbunii folosiți pentru cocsificare dezvoltă o presiune mai mare, iar cei folosiți pentru fabricarea gazului o presiune mult mai mică. Presiunea depinde, de asemenea, de condițiile de cocsificare și crește o dată cu mărirea vitezei de cocsificare provocată de ridicarea temperaturii. Presiunea poate fi reglată prin modificarea compoziției șarjei.

Au fost elaborate diferite metode de apreciere a cărbunilor din punctul de vedere al gradului în care ei se pretează la cocsificare. În uzinele din U.R.S.S. se aplică metoda plastometrică a lui L. M. Sapojnikov, bazată pe măsurarea contracției și a grosimii stratului plastic care se formează prin încălzirea cărbunelui în aparatul numit plastometru.

De exemplu, cărbunele pentru cocs cu un randament de materii volatile V_g între 21 și 26% are următoarele caracteristici plastometrice: contracția de la 6 pînă la 14 mm, grosimea stratului plastic de la 15 pînă la 20 mm.

În tabela 11 se prezintă gruparea tehnologică a cărbunilor din bazinul Kuznețk. Apartenența cărbunelui la o anumită grupă tehnologică este determinată, în acest sistem de clasificare, prin randamentul de materii volatile și prin grosimea stratului plastic.

Tabela 11

Clasificarea tehnologică a cărbunilor din bazinul Kuznețk

Grupa de cărbuni	Simbolul convențional	Randamentul de materii volatile V_g,%	Grosimea stratului plastic, mm
De gaze			
Grupa 1.	G_1	Peste 37	17–25
Grupa 2.	G_2	Peste 37	13–16
Cărbuni grași			
Grupa 1.	J_1	Sub 33	Peste 25
Grupa 2.	J_2	33–38	Peste 25
Cărbuni grași pentru cocs	KJ	24,5–28	14–25
Grupa 1.	KJ_1	28–31	14–25
Grupa 2.	KJ_2	22–25	12–14
Cărbuni pentru cocs	K	19–25	13 și mai mare
Grupa 1.	K_1	17–21	10–12
Grupa 2.	K_2	17–21	7–9
Cărbuni slabi care se aglomerează . .	TS	Sub 17	6–9

Primul indice luat la baza acestei clasificări, randamentul de materii volatile, denotă, într-o anumită măsură, vîrsta cărbunilor; al doilea indice, grosimea stratului plastic, are legătură cu originea cărbunilor.

A fost elaborată o metodă rapidă de determinare a deformației plastice a cărbunilor. Cărbunele cercetat se mărunțește și se amestecă cu nisip. Amestecul se introduce într-o eprubetă de oțel, care se așază într-un cuptor electric. Pe suprafața amestecului se montează un disc legat cu un mecanism de înregistrare. Gazele care se degajă din cărbune ies liber din eprubetă. Discul începe să coboare la temperatura începutului de înmuiere și se oprește la temperatura de solidificare. Mecanismul de înregistrare indică micșorarea de volum a amestecului de cărbune-nisip.

În uzinele care prelucrează cărbunii de Kuznețk, grupele tehnologice de cărbuni K_2, KJ și G reprezintă o parte importantă a șarjei. În compoziția șarjei formate din cărbuni de Doneț se introduc cărbuni de gaz, cărbuni grași pentru locomotive, cărbuni pentru cocs și cărbuni pentru locomotive, aglutinabili, de exemplu în raportul 1 : 2 : 1 : 1. Randamentele cele mai mari de gaz și de produse chimice se obțin la cărbunii din grupele G și J, iar randamentele cele mai mici, în cazul grupei TS.

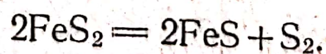
Cărbunii care se folosesc pentru cocsificare nu trebuie să depășească un anumit conținut în apă, în cenușă și în sulf.

O dată cu creșterea umidității combustibilului, se mărește consumul de căldură, crește durata de cocsificare și, în mod corespunzător, scade capacitatea de producție a cuptoarelor. În cazul unui conținut în umiditate mai mare decît 6%, cărbunii îngheață în timpul iernii. Din această cauză, este indicat ca umiditatea cărbunelui să nu depășească 5%. Pentru cocsificare se întrebuințează cărbuni cu o umiditate de maximum 9%. Pentru a reduce umiditatea cărbunilor spălați, se procedează la uscarea lor în instalații speciale.

În procesul de cocsificare, cea mai mare parte a impurităților minerale trece în cocs. O dată cu mărirea conținutului în cenușă al cocsului, se mărește consumul de cocs în furnal, crește cantitatea de fondanți necesară pentru a trece cenușa în zgură și scade capacitatea de producție a furnalului. În general, se consideră că scăderea cantității de cenușă a cocsului cu 1% mărește capacitatea de producție a furnalului cu 2,5%, reduce consumul de cocs cu peste 2% și consumul de piatră de var cu 1,7%. În afară de aceasta, cenușa, care se află în masa cărbunelui sub formă de granule izolate, reduce rezistența mecanică a cocsului. Din această cauză, cărbunii care conțin cantități mari de impurități minerale, trebuie preparați. Directivele celui de-al XIX-lea Congres al partidului cu privire la planul cincinal de dezvoltare a U.R.S.S., pentru anii 1951—1955, prevăd o creștere de circa 2,7 ori a preparării cărbunilor, în cursul planului cincinal.

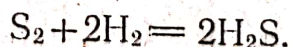
La nivelul actual al tehnicii preparării, din punct de vedere economic este rațional ca cenușa cărbunilor din bazinul Donețului și din Kuznețk să fie redusă la 7%, iar cea a cărbunilor din Karaganda la 9,5%.

Impuritatea cea mai dăunătoare a cărbunilor este formată de combinațiile cu sulf. În cursul cocsificării, aceste combinații suferă o serie de modificări. În timpul cocsificării, pirita conținută în cărbune se descompune conform relației:



$$2FeS_2 = 2FeS + S_2.$$

Sulful pus în libertate reacționează cu hidrogenul din gaz, formînd hidrogen sulfurat:



$$S_2 + 2H_2 = 2H_2S.$$

Prin urmare, circa 50% din sulful piritic rămîne în cocs sub formă de sulfură feroasă. Substanțele organice care conțin sulf se descompun parțial în cursul cocsificării, formînd combinații gazoase de sulf. Sulful din sulfați

este redus la sulfuri. În cocs rămîne circa 70% din sulful conținut în cărbune; restul de sulf (volatil) se transformă în combinații gazoase ale sulfului.

La mărirea cu 1% a conținutului în sulf al cocsului, consumul de fondanți în furnal crește cu 12—20%, consumul de cocs cu 10—20% și capacitatea de producție a furnalului scade cu 20—30%. În afară de aceasta, sulful din cocs, trecînd în fontă, o face casantă. Deoarece cocsul este sursa principală de sulf a șarjei introdusă în furnal, în cocs se admite un conținut în sulf de maximum 2%. Cocsului de turnătorie i se impun condiții și mai severe: el poate conține maximum 1% sulf.

La prepararea cărbunilor, sulful conținut în aceștia se reduce cu 15—20%. Cantitatea de sulf care rămîne în cocs scade, de asemenea, pe seama creșterii randamentului de sulf volatil, o dată cu mărirea vitezei de cocsificare, provocată de ridicarea temperaturii de cocsificare.

Fosforul conținut în cărbuni rămîne în întregime în cocs, iar în procesul din furnal el este aproape complet redus și se dizolvă în fontă.

Cărbunii conțin între 1 și 3% azot. La cocsificare, circa 65% din cantitatea totală de azot rămîne în cocs, iar restul formează azotul liber, amoniacul (15%), acidul cianhidric (1,5%) și tiocianații. Cocsul din bazinul Donețului conține circa 1,5% azot.

Calitatea cocsului depinde de gradul de mărunțire a cărbunelui. Omogenizarea perfectă a cărbunelui și, în consecință, un cocs omogen și de calitate bună, se poate obține numai în cazul unei măcinări fine. Din această cauză, șarja pentru cocsificare trebuie să conțină minimum 85—90% granule cu dimensiuni sub 3 mm. O măcinare prea fină duce la antrenarea cărbunelui din cuptor, de către gazul care se obține la cocsificare și, de asemenea, duce la scăderea greutății șarjei, adică la scăderea capacității de producție a cuptorului de cocsificare. Greutatea șarjei variază între 725 și 800 kg/m³. La udarea șarjei cu uleiuri minerale (pînă la 0,2% din greutatea cărbunelui) greutatea ei se mărește.

Cuptoarele pentru cocsificarea huilelor

Cuptoarele de cocsificare trebuie să fie construite astfel, încît să producă cocs și produse volatile de calitate superioară și cu randamente mari. Indicele cel mai important al funcționării cuptorului este randamentul termic. Acest randament depinde de mărimea pierderilor termice ale cuptorului în atmosferă și de pierderea de căldură datorită gazelor de ardere, calde, care ies din agregat. Cuptoarele moderne se caracterizează prin viteza mare a procesului de cocsificare și, în consecință, printr-o capacitate de producție mare, cum și printr-o durată de exploatare mare, fără necesitatea efectuării unor reparații capitale.

Inițial, cocsificarea cărbunilor se efectua în bocșe și în aparate foarte simple, cu admisia directă a aerului. În acest caz, o parte din cărbunele introdus în aparat, cum și toate produsele volatile formate prin cocsificare, ardeau, iar pe seama căldurii lor de combustie avea loc procesul de cocsificare.

În anii 1850—1860 au apărut cuptoarele cu flacără, cu camere închise de cocsificare, fără accesul aerului. Produsele volatile, formate prin cocsificare, se ardeau în canalele focarului, amenajate în pereții camerei. În anii 1870—1880 s-a trecut la cocsificarea în cuptoare, în care camerele de cocsificare erau complet despărțite de canalele de încălzire. Produsele volatile,

formate prin cocsificare, erau aspirate din cameră și se foloseau la fabricarea unor produse chimice, iar gazele necondensabile (gazul de cocserie de recirculație) se aduceau la cuptoare, unde se ardeau în canalele de încălzire amenajate în pereții camerelor.

Necesitatea de a încălzi pereții camerei de cocsificare la o temperatură înaltă provoca pierderi mari de căldură o dată cu gazele de ardere, care se evacuau. Din această cauză s-a trecut la construirea cuptoarelor cu *recuperatoare,* aparate în care căldura gazelor de ardere se folosea pentru încălzirea prealabilă a aerului necesar arderii gazului. În acest mod s-a obținut nu numai mărirea randamentului termic, ci și o mărire a capacității de producție a cuptorului; temperatura flăcării s-a mărit și, în mod corespunzător, s-a mărit și viteza de cocsificare. Pentru încălzirea cuptoarelor se consumă, în acest caz, o cantitate mai mică de gaze de cocserie, iar excesul de gaze de cocserie poate fi folosit pentru alte scopuri. Prin încălzirea cuptoarelor cu gaze cu putere calorifică mai mică și, implicit, de mai mică valoare, de exemplu gazul de furnal și gazul de generator, gazul de cocserie poate fi folosit în întregime drept combustibil cu putere calorifică mare și ca materie primă pentru sinteze. În acest caz, pentru a obține temperatura necesară, în recuperatoare se încălzește nu numai aerul, ci și gazul folosit drept combustibil.

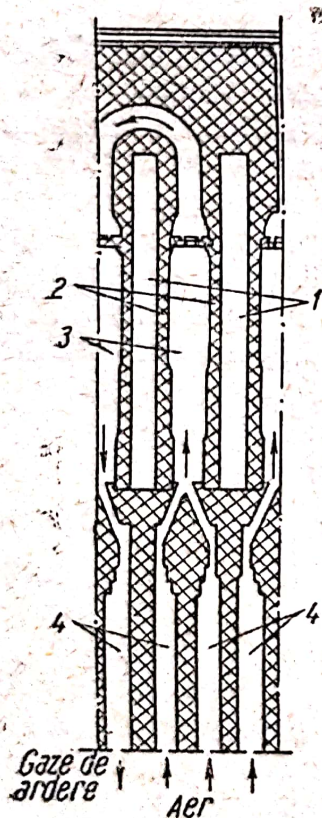


Fig. 39. Secțiune transversală prin bateria de cocsificare:

1 — camere de cocsificare; 2 — pereți intermediari de încălzire; 3 — canale de încălzire; 4 — recuperatoare

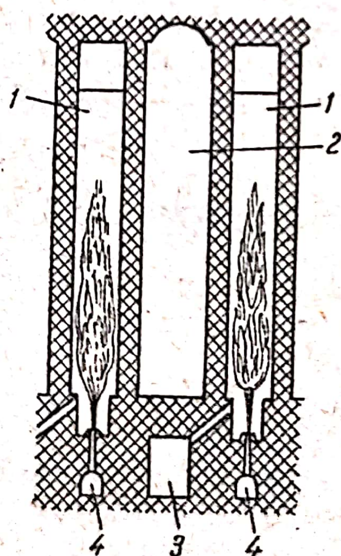


Fig. 40. Încălzirea camerei de cocsificare:

1 — canale de încălzire; 2 — cameră de cocsificare; 3 — canalul de vatră pentru introducerea aerului; 4 — canale de gaz

În momentul de față, cuptoarele de cocsificare au atins o perfecțiune tehnică înaltă. Pe baza cercetărilor teoretice și pe baza vastei experiențe practice, s-au stabilit principiile generale ale proiectării acestor cuptoare.

Bateria modernă de cocsificare (fig. 39) constă din cîteva zeci de camere înguste de cocsificare *1,* separate prin pereții intermediari de încălzire *2,* în interiorul cărora sînt amenajate canalele de încălzire *3.* Sub aceste camere se află recuperatoarele *4.* Din secțiunea transversală a cuptorului (fig. 40) rezultă modul cum gazul și aerul se introduc în canalele de încălzire.

Camera de cocsificare are, aproximativ, următoarele dimensiuni: lungimea 13 m, lățimea circa 400 mm, înălțimea 4,3 m. În partea superioară, camera are o boltă înzestrată cu guri pentru încărcarea cărbunelui și pentru evacuarea gazului de cocserie; în părțile înguste, camera este închisă etanș cu uși.

Camera de cocsificare este un aparat cu funcționare periodică. După ce cărbunele este introdus în cameră, se închid orificiile de încărcare, iar camera se pune în legătură cu conducta de gaze, prin care gazul de cocserie este transportat la secția de prelucrare. Începe procesul de cocsificare, care se desfășoară pe seama căldurii de ardere a gazului în canalele de încălzire; gazul de cocserie este aspirat din cameră cu ajutorul pompelor de gaz. După ce se termină procesul de cocsificare, se deschid ușile și dispozitivul de împingere a cocsului evacuează cocsul din cameră. Partea camerei dinspre dispozitivul de împingere a cocsului se numește „partea mecanică". Partea opusă, prin care cocsul se evacuează, se numește „partea cocsului".

Forma și dimensiunile camerelor sînt determinate de condițiile de funcționare a lor. Camerele sînt foarte înguste, pentru a accelera încălzirea cărbunelui și a mări în mod corespunzător viteza de cocsificare. Pentru a înlesni evacuarea cocsului, camera, în partea cocsului, este cu 50 mm mai lată decît în partea mecanică. Înălțimea camerei este astfel aleasă, încît pereții camerei să poată fi încălziți cît mai uniform.

La alegerea lungimii camerei se ține seama de posibilitatea unei funcționări sigure a dispozitivului de împingere a cocsului. În cameră se încarcă circa 16 t de cărbune. Sub bolta cuptorului se lasă un spațiu liber, pentru gaze.

Pentru ca toate mașinile și instalațiile folosite pentru încărcarea cărbunelui și descărcarea cocsului, cum și instalațiile de captare, să funcționeze în mod continuu, camerele sînt reunite într-o singură baterie și se încarcă într-o anumită succesiune.

Bateria se construiește din materiale refractare, de exemplu din cărămidă de șamotă sau din cărămidă dinas. În cuptoarele căptușite cu cărămidă de șamotă, temperatura din canalele de încălzire nu poate fi ridicată mai sus decît 1 250 °C, deoarece la temperatura de 1 300 ... 1 400 °C șamota începe să se înmoaie, iar sub o sarcină de 2 kg/cm² ea începe să se deformeze chiar la 1 250 °C. În canalele de încălzire ale cuptoarelor construite din cărămidă dinas se poate atinge temperatura de 1 450 °C, deoarece cărămida dinas începe să se înmoaie abia la o temperatură de peste 1 600 °C. Conductibilitatea termică a cărămizii dinas este, de asemenea, puțin mai mare decît a șamotei. Afară de aceasta, cărămida dinas rezistă mai bine decît cea de șamotă la acțiunea produselor formate prin cocsificare. Un dezavantaj al acestui material este variația considerabilă a volumului, la încălzire.

Cuptoarele moderne se construiesc, de obicei, din cărămidă dinas. Durata de cocsificare în cuptoarele din cărămidă dinas este de 13—14 h, în loc de 18—24 h necesare pentru cocsificarea în cuptoare din cărămidă de șamotă. Datorită acestui fapt, cuptoarele construite din cărămidă dinas au primit denumirea de cuptoare rapide. În cuptoarele rapide de cocsificare, porțiunile expuse acțiunii temperaturii înalte se căptușesc cu cărămidă dinas de o anumită formă. Zidăria trebuie executată cu foarte multă atenție.

În cazul unei zidării bine executate și a unei exploatări corecte, cuptoarele construite din materiale refractare de calitate superioară funcționează fără reparații generale 15 ani și chiar mai mult.

Din cauza particularităților procesului de cocsificare, care trece prin starea plastică și duce la formarea unui produs aglomerat, cum și din cauza condițiilor severe impuse calității cocsului, problema construirii unor cuptoare cu funcționare continuă încă nu a fost rezolvată pînă în momentul de

față. La fabricarea gazului de iluminat, cînd nu se impun condiții atît de rigide calității cocsului, se folosesc cuptoare cu funcționare continuă.

Procesul de cocsificare în cameră are loc în modul următor: după descărcarea cocsului, în cameră se introduce imediat o nouă șarjă. Straturile de șarjă care vin în contact cu pereții camerei se încălzesc repede, cărbunele din apropierea pereților se usucă și trece în starea plastică. Temperatura pereților, care în prima perioadă, după încărcarea șarjei, scade la circa 600 °C, începe să se ridice din nou, treptat, și lîngă pereți se formează un strat de semicocs (fig. 41). Pe măsura desfășurării procesului, stratul plastic se deplasează oarecum spre interiorul camerei, iar viteza de cocsificare scade, treptat, datorită conductibilității reduse a șarjei, a stratului plastic și a semicocsului. Spre sfîrșitul procesului, viteza începe din nou să crească, întrucîtva, deoarece conductibilitatea termică a cocsului la temperaturi înalte este apropiată de conductibilitatea termică a materialului refractar. În locul în care straturile plastice se întîlnesc cu masa de cocs, se formează o fisură longitudinală, care străbate întreaga masă a cocsului.

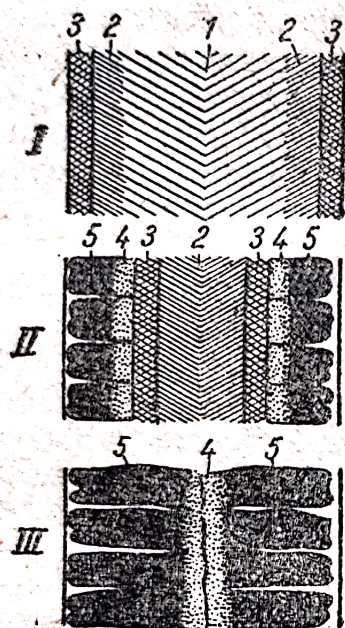


Fig. 41. Poziția straturilor în camera de cocsificare:
I — curînd după încărcarea șarjei; *II* — după cîteva ore de la încărcare; *III* — scurt timp înainte de descărcare: *1* — șarja de cărbune; *2* — cărbunele uscat; *3* — zona plastică; *4* — semicocs; *5* — cocs

Produsele volatile primare care se formează, trecînd prin semicocsul mai cald și încălzindu-se în spațiul de sub bolta camerei, dau gazul de cocserie. Pentru ca produsele primare să se transforme în produse secundare, este necesară o anumită durată a procesului; în cuptoarele de cocsificare, piroliza produselor volatile primare durează 2—5 s. În acest caz, pe suprafața produsului solid se depun combinații organice infuzibile. Spre sfîrșitul cocsificării, masa de cocs, datorită contracției, se îndepărtează de pereții camerei. În momentul cînd este împins afară, el se desface în bucăți.

Pentru desfășurarea normală a procesului, uniformitatea încălzirii întregii suprafețe a pereților camerei este de mare importanță. Dacă într-o anumită parte a camerei materialul supus cocsificării se încălzește mai puțin, perioada de cocsificare se mărește în mod corespunzător.

În canalele de încălzire și în camera de cocsificare trebuie menținută aproximativ aceeași presiune. În cazul unei diferențe mari de presiune, în special în cuptoarele vechi, cu zidăria uzată, se produce aspirarea gazelor de ardere în cameră, sau pătrunderea gazului de cocserie în canalele de încălzire.

Încălzirea camerelor. Canalele de încălzire au o secțiune dreptunghiulară: doi pereți ai canalului le separă de camerele vecine de cocsificare, iar ceilalți doi, de canalele învecinate (în fiecare strat intermediar de încălzire există maximum 27 canale). Gazul combustibil (gazul de cocserie sau gazul de generator) intră în cuptoare prin părțile laterale ale bateriei sau prin partea inferioară și se introduce în canalele de încălzire. În cuptoarele cu admisie laterală, gazul se introduce dintr-o dată prin întregul perete intermediar de încălzire; în cuptoarele cu admisie în partea de jos, gazul intră în fiecare canal de încălzire, separat. Tot astfel este introdus în canale și aerul.

Introducînd gazul și aerul în fiecare canal separat, se poate regla cu mai mare precizie gradul de încălzire a cărbunelui în cameră.

Gazul arde în jumătate din numărul de canale, iar gazele de ardere intră în celelalte canale, coboară de-a lungul acestora în jos și trece apoi, prin recuperatoare și canalele de fum, la coș. Temperatura flăcării se ridică de-a lungul înălțimii canalului și atinge un maximum la nivelul de circa 1,5 m. Circa 90% din cantitatea totală de căldură primită de perete este cedată curentului ascendent și numai 10% curentului descendent.

Sistemul de legare a canalelor între ele este de mare importanță pentru obținerea unei încălziri uniforme și pentru repartiția uniformă a presiunii în canale. În prezent, sistemele cu canale de comunicare și cu canale cuplate sînt cele mai mult folosite.

În cuptoarele cu canale de comunicare (fig. 42) gazul arde concomitent în toate canalele *1* ale unui perete intermediar, gazele de ardere intrînd în canalul orizontal, iar din acesta, prin șase canale de comunicare *3*, amenajate deasupra bolții, în toate canalele *2* ale peretelui intermediar învecinat. La anumite intervale de timp, direcția gazelor se schimbă.

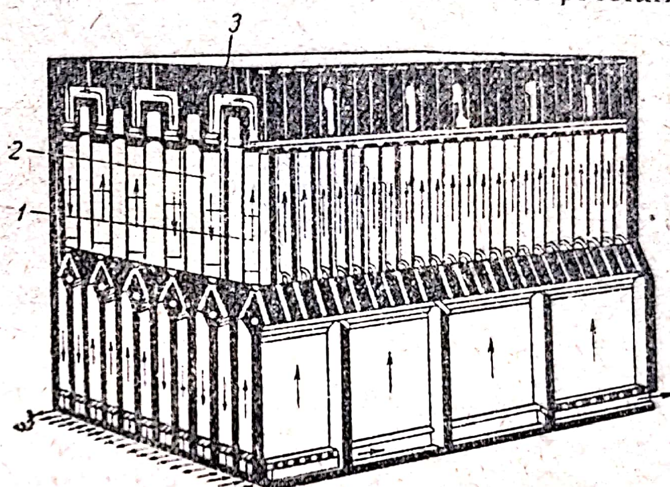


Fig. 42. Schema cuptorului de cocsificare cu canale de comunicare:
1 — canale ascendente; *2* — canale descendente; *3* — canale de comunicare

În cuptoarele cu canale cuplate, două canale învecinate ale unui perete sînt legate între ele, formînd un singur element: în permanență, unul dintre canalele unui element este ascendent, iar celălalt este descendent (fig. 43).

Pentru a realiza încălzirea uniformă a peretelui camerei, pe toată înălțimea lui, se recurge la recircularea parțială a gazelor de ardere (fig. 44), la introducerea aerului în canale la înălțimi diferite, cum și la alte metode.

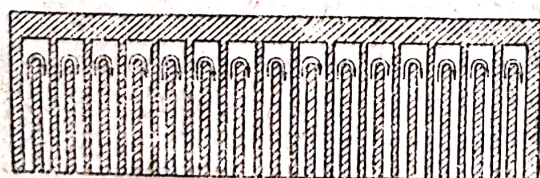


Fig. 43. Schema de încălzire a cuptorului de cocsificare cu canale cuplate

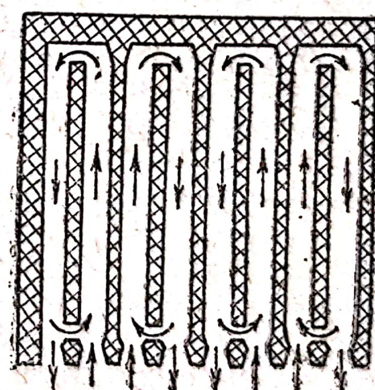


Fig. 44. Schema de încălzire a cuptorului de cocsificare cu canale cuplate și cu recircularea gazelor de ardere

În cuptoarele Grum-Grjimailo, construite pentru prima dată în U.R.S.S. în anul 1927, construcția pereților intermediari de încălzire se deosebește principial de tipul descris mai sus. În aceste cuptoare (fig. 45) nu există

canale verticale. Gazele intră prin șase arzătoare, amenajate la marginea cuptorului. Gazele de ardere circulă liber în peretele intermediar de încălzire și sînt evacuate în partea opusă a acestuia. După 15—20 min, direcția gazelor se schimbă.

Pe principiul circulației libere a gazelor în canale se bazează și construcția cuptorului de cocsificare sistem N. P. Cijevski și D. V. Nagorski. În acest cuptor, toate canalele unui perete intermediar au ferestre atît în partea superioară cît și în cea inferioară (fig. 46), fapt care contribuie la încălzirea uniformă a cărbunelui și, concomitent, la coacerea cocsului.

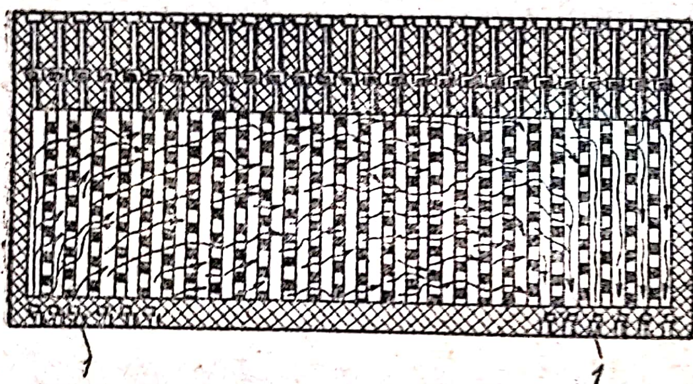


Fig. 45. Peretele intermediar de încălzire al cuptoarelor Grum-Grjimailo:
1 — arzătoare de gaze

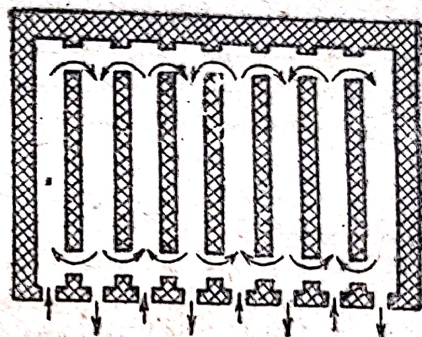


Fig. 46. Schema de încălzire a cuptorului de cocsificare sistem Cijevski și Nagorski

Recuperatoarele se montează sub pereții intermediari de încălzire (v. fig. 39). Recuperatoarele sînt aparate cu umplutură de cărămidă refractară montată astfel, încît să formeze spații pentru trecerea gazelor. Prin aceste recuperatoare se trec, alternativ, gazele de ardere și aerul încălzit sau gazul combustibil. Umplutura recuperatoarelor acumulează căldura gazelor calde și o transmite apoi aerului. Aceste recuperatoare se întrebuințează, de asemenea, în turnătorii, în industria de sticlărie, cum și în alte industrii în care sînt necesare temperaturi înalte.

Alimentarea și descărcarea bateriei de cocsificare. Schema generală de funcționare a bateriei de cocsificare este reprezentată în fig. 47.

Încărcarea cărbunelui în cameră se face prin guri amenajate în partea boltită a acesteia. Șarja de cărbune se introduce, din buncărele turnului de cărbune, în buncărele vagonului de încărcare, care se deplasează de-a lungul unei căi cu șine, construită deasupra cuptorului. Vagonul este condus deasupra camerei care urmează să fie încărcată și ale cărei guri sînt deschise; cărbunele se descarcă în cameră. Pentru nivelarea cărbunelui încărcat, se folosește o bară montată pe dispozitivul de împingere a cocsului, care are brațe transversale și care se introduce în cuptor printr-un orificiu special, amenajat în ușile camerei. După ce s-a terminat procesul de încărcare, vagonul pleacă înapoi spre turn, gurile camerei se închid bine cu capace și se deschid robinetele care lasă să treacă gazul de cocserie din cameră în colectorul de gaze.

Descărcarea cocsului se face în următoarea ordine. În partea mecanică a camerei de cocsificare se aduce dispozitivul de împingere a cocsului, iar în partea de cocs — vagonul de stingere, cu fund înclinat. În ambele părți ale camerei, ușile se deschid și se deplasează lateral. Bara dispozitivului de împingere a cocsului împinge cocsul din cuptor. Cocsul cade, printr-un dis-

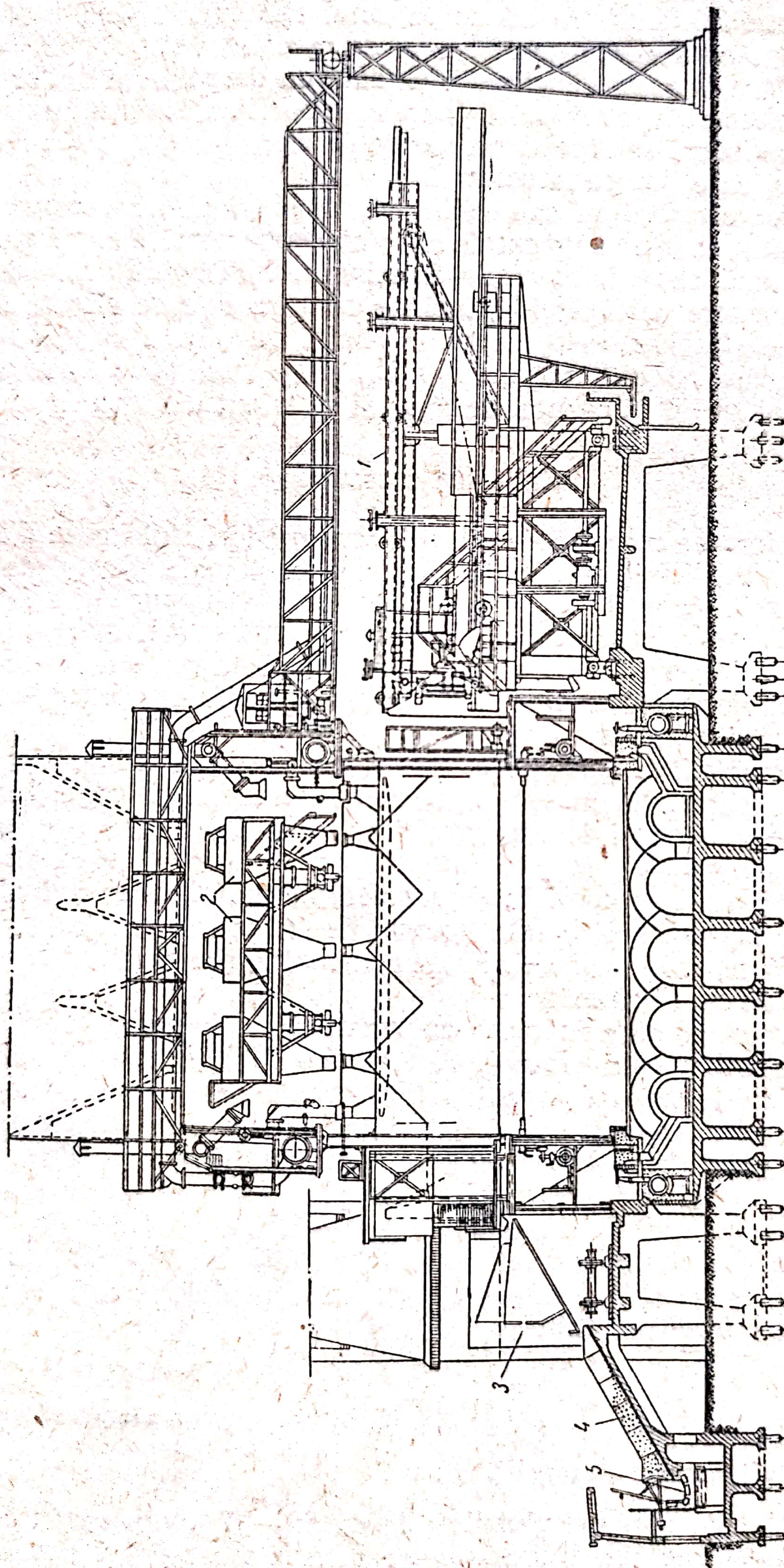


Fig. 47. Secțiune transversală printr-o baterie de cocsificare:
1 — dispozitiv de împingere a cocsului; 2 — vagoane de încărcare; 3 — vagon de stingere; 4 — rampă; 5 — transportor

pozitiv de ghidare, într-un vagon de stingere (lungimea vagonului este de circa 12 m, înclinația fundului — de circa 27°), care circulă încet de-a lungul bateriei. Locomotiva electrică aduce vagonul sub turnul de stingere, unde cocsul se stinge cu apă (în acest caz el se răcește la 200 ... 300 °C). Apoi vagonul se aduce la rampa înclinată. O dată cu deschiderea ușilor vagonului, cocsul se descarcă pe rampă, pe care este oprit cu ajutorul unor dispozitive de oprire. Cocsul se răcește pe rampe în circa ½ h, după care cade pe un transportor, care îl duce la sortare.

La stingerea cocsului cu apă (stingere umedă), căldura cocsului incandescent se pierde, cocsul se umezește și se consumă o mare cantitate de apă. Din această cauză, se aplică metoda de stingere fără apă, în care caz cocsul se răcește în camere de cărămidă, închise ermetic, în care el este descărcat din vagonul de stingere. Prin cameră se suflă gaze care nu conțin oxigen și care se încălzesc astfel la 600 ... 700 °C. Aceste gaze se folosesc apoi pentru obținerea aburului în cazane de abur și se trimit din nou în cameră.

Calitatea cocsului

Cerințele impuse cocsului de diferiții consumatori sînt foarte diferite.

Majoritatea cantității de cocs se folosește în furnale. Cocsul de furnale trebuie să conțină cantități cît mai reduse de impurități dăunătoare (pag. 184). El trebuie să aibă o rezistență mecanică mare. Pentru a asigura permeabilitatea lui constantă și uniformă la gaze pe întreaga secțiune a furnalului, cocsul trebuie să fie poros, iar mărimea bucăților trebuie să fie de minimum 25 mm.

În cazul cocsului de turnătorie, cerințele impuse în privința cenușii și, în special, a conținutului în sulf sînt și mai severe decît condițiile impuse cocsului de furnal. Cocsul destinat gazificării trebuie să aibă o cenușă cu un anumit punct de topire.

Calitatea cocsului, compoziția și proprietățile lui, sînt determinate în primul rînd de proprietățile cărbunilor folosiți pentru cocsificare, cum și de regimul de cocsificare, care depinde atît de compoziția șarjei, cît și de construcția cuptorului de cocsificare.

Cocsul normal conține în masa combustibilă minimum 96,5% carbon. Puterea lui calorifică este egală (în medie) cu 7 950 kcal/kg. Conținutul în materii volatile este, în medie, de 1% (raportat la masa combustibilă). Conținutul mai mare în materii volatile arată că procesul de cocsificare nu s-a terminat și că există bucăți care nu s-au cocsificat. Aceste bucăți au o rezistență mică, se rod și se fărîmițează în furnal.

Cocsul stins cu apă are o umiditate de 2—4%.

La descărcarea și transportul cocsului rezultă bucăți mărunte de cocs, care se separă de bucățile mari, prin ciuruire. Cocsul se separă după dimensiunile bucăților în cîteva calități:

	Dimensiunile bucăților mm
Cocs metalurgic	minimum 25
Nuci	de la 10 la 25
Bucăți mărunte de cocs	sub 10

Randamentul de cocs metalurgic este de 92—97% din cantitatea totală de cocs. Nucile și bucățile mărunte de cocs se folosesc drept combustibil și pentru gazificare.

Greutatea specifică reală a cocsului, adică greutatea specifică propriu-zisă a cocsului este de 1,7—2,2. Greutatea specifică aparentă, adică raportul dintre greutatea cocsului la temperatura de 20 °C și greutatea unui volum de apă egal cu volumul cocsului, inclusiv porii, depinde de porozitatea cocsului. Porozitatea se definește ca raportul

$$100\frac{\gamma_r-\gamma_a}{\gamma_r}$$

în care:

γ_r este greutatea specifică reală;

γ_a — greutatea specifică aparentă.

Porozitatea cocsului variază între 45 și 55%.

Rezistența cocsului este o caracteristică importantă a acestuia. Ea reprezintă capacitatea cocsului de a rezista la sfărîmare pe parcursul de la cuptorul de cocsificare spre furnal și în furnalul însuși. Rezistența cocsului depinde în primul rînd de structura lui: porozitatea trebuie să fie uniformă, pereții porilor trebuie să fie tari, nu trebuie să existe incluziuni vizibile de rocă. Cocsul se încearcă stabilindu-se rezistența la frecare și la cădere.

Rezistența la frecare a cocsului se determină prin încercarea în tobă. După standardul adoptat în U.R.S.S., încercarea se face în modul următor. Într-o tobă de oțel, la care suprafața laterală este formată din vergele de oțel, se introduc 410 kg cocs (bucăți mai mari decît 25 mm). Toba se rotește un anumit interval de timp, după care se cîntărește cantitatea de cocs care nu a trecut printre vergele (bucățile mai mari decît 25 mm). Dimensiunile tobei, distanța dintre bare, mărimea bucăților de cocs, viteza de rotire a tobei, sînt valori stabilite prin standard. În Donbas se fabrică un cocs care la încercarea în tobă dă un reziduu pînă la 340 kg. Cocsul metalurgic trebuie să dea un reziduu de minimum 280 kg. Caracteristicile de calitate ale cocsului, obținute la încercarea în tobă, nu sînt suficiente pentru a aprecia comportarea cocsului în furnal, unde cocsul suferă frecări la temperaturi înalte, în prezența oxidanților.

Încercarea de rezistență la cădere caracterizează gradul în care cocsul se fărîmițează datorită loviturilor la cădere liberă. Această încercare constă din aruncarea de patru ori a cocsului, de la o anumită înălțime, pe o placă de oțel, urmată de determinarea granulometrică.

Viteza de ardere a cocsului și viteza de reacție a acestuia cu bioxidul de carbon și cu vaporii de apă are o importanță mare. În afară de temperatură, viteza acestor reacții mai depinde de gradul de mărunțire și de structura cocsului, de conținutul în cenușă și de compoziția acesteia (unii componenți pot avea o acțiune de catalizator) cum și de alte cauze.

Cocsul de furnal trebuie să reacționeze repede cu bioxidul de carbon, deoarece el servește nu numai drept combustibil, ci și ca reducător. Cocsul de turnătorie trebuie să reacționeze repede cu oxigenul.

În ceea ce privește reactivitatea combustibililor solizi artificiali, ei pot fi clasificați în următoarea ordine: cărbune de lemn > semicocs > cocs metalurgic. Reactivitatea cocsului crește introducînd în șarjă cărbuni slabi și cărbuni de gaz.

Bilanțul materialelor și bilanțul termic al instalației de cocsificare

Pentru a aprecia funcționarea instalațiilor de cocsificare, cum și elementele proiectării lor, se alcătuiesc bilanțul materialelor și bilanțul termic, pe baza cărora se pot aprecia randamentele de produse și randamentul cuptorului.

Pentru ilustrare, se redau bilanţul materialelor (tabela 12) şi bilanţul termic (tabela 13) al unei instalaţii de cocsificare. Bilanţurile *) au fost alcătuite pe baza următoarelor date iniţiale:

Compoziţia şarjei (în %):

Cenuşă	6,80
Umiditate	8,00
Sulf total	1,18
Carbon	73,43
Hidrogen	4,62
Oxigen	4,42
Azot	1,55
	100,00%
Materii volatile	21,9 %

Compoziţia gazului de cocserie uscat (în % de volum):

Hidrogen	59,33	Bioxid de carbon	2,70
Metan	25,28	Hidrocarburi superioare	2,12
Azot	4,56	Oxigen	0,81
Oxid de carbon	5,20		

Cuptoarele se încălzesc cu gaz de cocserie. Nu se ţine seama de absorbţia aerului.

Tabela 12

Bilanţul materialelor al instalaţiei de cocsificare
(pentru 1 t de şarjă)

Materiale intrate	Kg	Materiale ieşite	Kg
Cărbune uscat încărcat	920	Cocs total	719,6
Umiditatea cărbunelui	80	din care:	
		metalurgic	676,4
		în formă de nuci	18,0
		bucăţi mărunte	25,2
		Gudron	32,0
		Benzen brut *)	9,0
		Amoniac	2,9
		Gaz uscat	130,5
		Sulf în gaz **)	2,9
		Umiditate totală	107,4
		din care:	
		umiditatea cărbunelui	80,0
		umiditatea rezultată prin descompunerea materiei prime	27,4
		Pierderi	4,3
Total	1 000	Total	1 000

*) Amestec de hidrocarburi aromatice.
**) Sulful este conţinut în gaz în special sub formă de hidrogen sulfurat.

Randamentul total de cocs variază între 75 şi 82%, raportat la greutatea cărbunelui uscat, în special în funcţie de randamentul de materii volatile al şarjei. Randamentul de cocs metalurgic este de 94%, de cocs în formă de nuci — 2,5%, de cocs mărunt — 3,5%, raportat la randamentul total de cocs.

Randamentul de gudron variază, în funcţie de compoziţia şarjei şi de tipul cuptoarelor, între 2,0 şi 5,5% din greutatea şarjei. Randamentul de benzen variază între 0,7 şi 1,2, randamentul de amoniac — între 0,22% şi 0,30%.

Amestecul de gaze şi vapori evacuat din cuptorul de cocsificare se numeşte *gaz direct de cocserie,* spre deosebire de gazul de recirculare. Randamentul acestui gaz variază între 300 şi 330 m³ pentru 1 t de cărbune uscat.

*) *I. M. Hanin, V. V. Iuşin,* Bilanţul materialelor şi bilanţul termic al cuptoarelor de cocsificare, Metallurghizdat, 1948.

Tabela 13

Bilanţul termic al cuptorului de cocsificare (pentru 1 t de şarjă)

Căldura intrată	kcal	%	Căldura ieşită	kcal	%
Căldura de combustie a gazului	632 000	98,0	Căldura de încălzire a cocsului	254 000	39,4
Conţinutul caloric al gazului şi al aerului . .	6 280	1,0	Căldura de încălzire a gazului direct	208 930	32,4
Conţinutul caloric al şarjei	6 260	1,0	Căldura antrenată de produsele de ardere	95 200	14,8
			Pierderile de căldură în mediul înconjurător . . .	86 000	13,3
			Discordanţa bilanţului .	410	0,1
Total . .	644 540	100	Total . .	644 540	100

Bilanţul termic a fost alcătuit fără a se ţine seamă de căldura de piroliză a cărbunelui, care a fost considerată egală cu zero, deoarece ea este relativ mică.

Din bilanţul termic rezultă că se consumă în mod util 39,4+32,4=71,8% căldură şi că procentul de căldură cedat de cuptor este egal cu 100 — 14,8 = 85,2%.

4. PRELUCRAREA GAZULUI DE COCSERIE

Compoziţia gazului de cocserie

Prelucrarea gazului direct de cocserie constă, în majoritatea cazurilor, din următoarele operaţii:

1. Separarea gudronului de huilă.
2. Separarea apei amoniacale (soluţie apoasă a unei serii de componenţi ai gazului de cocserie).
3. Extracţia amoniacului (în special sub formă de sulfat de amoniu).
4. Extracţia benzenului brut (amestec de hidrocarburi aromatice).
5. Curăţirea gazului de naftalină, de cianuri şi de combinaţii cu sulf.

În industrie se folosesc diferite scheme de prelucrare a gazului direct de cocserie. Înainte de a trece la examinarea acestor scheme trebuie descrise proprietăţile componenţilor gazului de cocserie.

După proprietăţile comune care prezintă importanţă pentru prelucrarea gazului de cocserie, substanţele obţinute prin cocsificare pot fi împărţite în şase grupe:

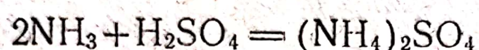
Grupa I. Cuprinde substanţe care sînt caracterizate prin temperaturi joase de fierbere şi sînt greu solubile şi inerte din punct de vedere chimic în condiţiile procesului de prelucrare a gazului de cocserie:

	Punct de fierbere, în °C, la presiunea atmosferică		Punct de fierbere, în °C, la presiunea atmosferică
Hidrogen	— 252,8	Etilenă	— 103,7
Azot	— 195,8	Etan	— 88,6
Oxid de carbon . . .	— 192,0	Propilenă	— 47,8
Oxigen	— 183,0	Propan	— 42,1
Metan	— 161,6		

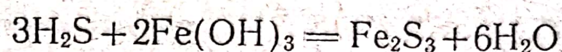
După extracţia produselor enumerate mai sus, din gazul direct de cocserie, se obţine amestecul acestor gaze, numit *gaz de cocserie purificat.* Acest

amestec de gaze se prelucrează apoi pentru obținerea hidrogenului și a etilenei prin condensare fracționată la răcire înaintată, sau se folosește drept combustibil.

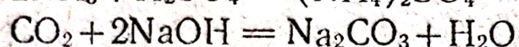
Grupa II. Din această grupă pot face parte amoniacul, bioxidul de carbon, hidrogenul sulfurat, acidul cianhidric. Proprietatea lor comună este solubilitatea relativ mare în apă și capacitatea de a forma săruri. O parte importantă din aceste substanțe se îndepărtează din gaz prin răcirea acestuia, ele dizolvîndu-se în apa amoniacală formată. Extragerea completă a acestor substanțe din gazul de cocserie poate fi realizată, de exemplu, conform următoarelor reacții:



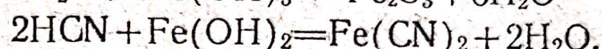
$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$$



$$3H_2S + 2Fe(OH)_3 = Fe_2S_3 + 6H_2O$$



$$CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$$



$$2HCN + Fe(OH)_2 = Fe(CN)_2 + 2H_2O.$$

Grupa III. Hidrocarburile aromatice (benzenul și omologii lui) sînt reprezentate printr-un număr mare de combinații, dintre care cele mai importante sînt următoarele:

	Punct de solidificare, °C	Punct de fierbere, °C
Benzen	+ 5.5	80,1
Toluen	—95	110,6
o-Xilen	—28	144,4
m-Xilen	—53	139,1
p-Xilen	+ 13	138,4
Etil-benzen	—93	136,2
Mezitilen	—52,7	164,6
Pseudocumen	—57,4	168,2
Hemimeliten	—15	175
Izopropil-benzen (cumen)	—96,9	152,5
Duren	80	192

În stare lichidă, aceste substanțe sînt deosebit de miscibile, în apă însă ele sînt, practic, insolubile. Ele se dizolvă parțial în gudronul de huilă care se separă la răcirea gazului de cocserie. Extragerea lor totală din gazul de cocserie se realizează prin spălarea gazului cu solvenți selectivi, care dizolvă bine hidrocarburile aromatice, prin adsorbție cu cărbune activ, sau prin răcirea gazului la temperaturi joase. Amestecul acestor substanțe — *benzenul brut* — se rectifică, obținîndu-se benzen, toluen, amestecuri de xileni și amestecuri de hidrocarburi superioare.

Substanțele cu sulf care însoțesc această grupă sînt: sulfura de carbon (p. f. 46,3 °C), tiofenul (p. f. 84 °C) și omologii săi. Sulfura de carbon se separă la rectificarea benzenului brut; tiofenul se separă la tratarea hidrocarburilor aromatice cu acid sulfuric concentrat, cu care el formează acid tiofen-sulfonic.

Grupa IV. Hidrocarburile aromatice polinucleare:

	Punct de topire, °C	Punct de fierbere, °C
Naftalină	80	218
α-Metil-naftalină	33	241
2.6-Dimetil-naftalină	110	261
Difenil	70	254
Acenaften	95	278
Antracen	216,1	351
Fenantren	100,5	340
Fluoren	113	295

Aceste substanțe intră în compoziția gudronului de huilă care se separă la răcirea gazului de cocserie și, parțial, în benzenul brut. Pentru spălarea completă a naftalinei din gaz, este necesară o spălare suplimentară a gazului, cu uleiuri absorbante. Separarea diferitelor substanțe din gudron se realizează prin fracționarea lui într-o serie de fracțiuni prin distilare și apoi prin cristalizare ulterioară.

Grupa V. Fenolii. Reprezentanții cei mai importanți ai acestei grupe de substanțe din gazul de cocserie sînt:

	Punct de topire, °C	Punct de fierbere, °C
Fenol	42,5	181,2
o-Crezol	30,1	190,8
m-Crezol	4	202,8
p-Crezol	36	202
1,3,5-Xilenol	68	219
1,2,4-Xilenol	26	211

Fenolii inferiori sînt solubili în apă. Fenolii se dizolvă bine în hidrocarburile aromatice. Din această cauză, la prelucrarea gazului de cocserie, ei se repartizează între apa amoniacală, gudron și benzenul brut.

Cu hidroxizii alcalini, fenolii formează fenolați, din care fenolii pot fi puși în libertate cu ajutorul acizilor. Separarea fenolilor se bazează pe aceste reacții.

Pentru obținerea substanțelor individuale pure, amestecul de fenoli se rectifică.

Grupa VI. Bazele cu azot:

	Punct de topire, °C	Punct de fierbere, °C
Piridină	—42	116
α-Picolină	—70	130
Chinolină	—15	237
Acridină	110	346

Piridina, chinolina, acridina și omologii lor, se aseamănă, în ce privește punctele lor de fierbere, cu hidrocarburile benzenice, naftalinice, respectiv antracenice, în amestecul cărora ele se dizolvă. Bazele cu azot sînt conținute în benzenul brut și în toate fracțiunile gudronului de huilă. Fiind baze slabe, ele formează săruri cu acizii tari; aceste săruri se descompun cu hidroxizii alcalini. Cu acidul sulfuric, piridina formează, de exemplu, sulfat de piridină. Descompunerea sulfatului de piridină și a analogilor ei se efectuează prin acțiunea carbonatului de sodiu. Fracționarea ulterioară a bazelor cu azot se realizează prin rectificare.

În afară de substanțele care aparțin celor șase grupe enumerate, gazul de cocserie mai conține diferite combinații nesaturate, heterociclice și altele, din care numai puține au importanță industrială, de exemplu indenul și cumarona, care se polimerizează sub acțiunea acidului sulfuric, formînd rășinile cumaronice. Aceste rășini se folosesc la prepararea lacurilor, a cleiurilor pentru hîrtie, drept component al amestecurilor de cauciuc etc.

Separarea produselor volatile rezultate la cocsificare

În fig. 48 este redată schema separării produselor volatile rezultate la cocsificare, folosită pe larg în uzinele moderne. Ea cuprinde următoarele operații principale: răcirea gazului, cu formarea și separarea condensatului

din gaz (condensatul constă din gudron de huilă și apă amoniacală), separarea amoniacului și separarea benzenului.

Răcirea gazului. Pentru o îndepărtare cît mai completă a gudronului și a apei din gazul de cocserie, acesta este răcit de la temperatura de circa 700 °C, cu care iese din camerele de cocsificare, pînă la o temperatură apropiată de cea normală. Gazul iese din cameră printr-o conductă verticală scurtă, legată printr-un cot cu colectorul de gaz care este instalat în lungul bateriei. Din colector, gazul este trimis, prin conductă, în uzina chimică. Gazul este răcit puternic chiar la trecerea lui prin colectorul de gaz. În acest scop, cu ajutorul unor injectoare, interiorul colectorului de gaz se stropește cu apă amoniacală (fig. 49). Datorită contactului direct al gazului de cocserie cu apa și datorită cedării de căldură către aerul înconjurător, are loc răcirea rapidă a gazului la circa 80 °C; în modul acesta, căldura gazului se consumă, parțial, pentru evaporarea apei. La răcirea gazului se formează un gudron lichid și o masă vîscoasă, care constă din particule mici de cărbune, antrenate din cameră, amestecate cu gudron. Apa amoniacală și gudronul curg, împreună cu masa vîscoasă, pe fundul colectorului de gaz și a conductei de gaz, în separatorul de gaz. Aici are loc separarea gazului de lichidul care, apoi, curge în decantoare — colectoare verticale, cu fund conic. În decantoare, masa vîscoasă se depune pe fund, de unde se evacuează periodic, în vagonete. Gudronul și apa amoniacală se separă în două straturi: apa amoniacală, cu greutatea specifică de 1 g/cm³, formează stratul superior, iar gudronul, cu greutatea specifică de 1,15—1,20 g/cm³, formează stratul inferior. Apa amoniacală și gudronul se evacuează din decantoare în colectoare, de unde gudronul intră în rezervor, iar apa amoniacală, cu ajutorul unor pompe, este trimisă din nou în colectoarele de gaz, pentru stropirea gazului de cocserie.

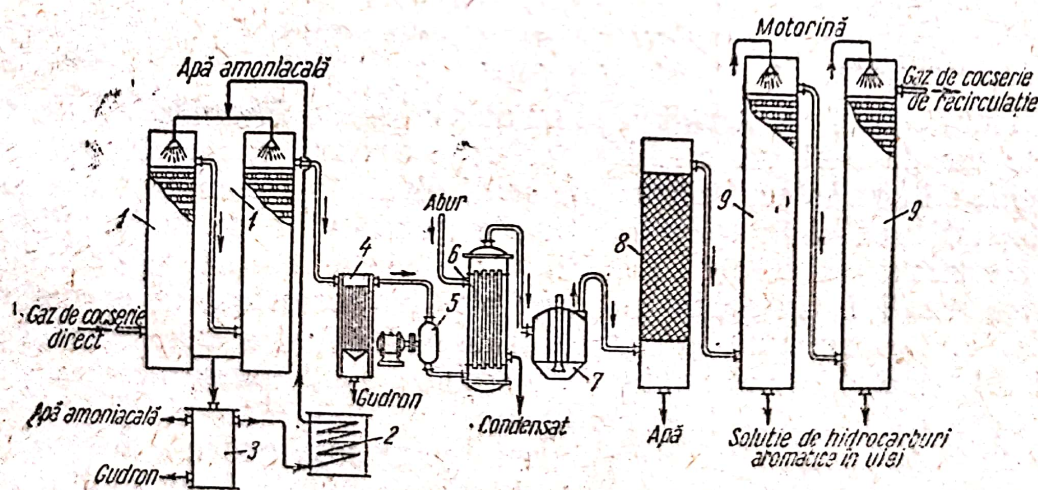


Fig. 48. Schema separării materiilor volatile rezultate la cocsificare:
1 — răcitoare de gaz cu amestecare; 2 — răcitor pentru apa amoniacală recirculată; 3 — decantor; 4 — filtru electric; 5 — pompă de gaz; 6 — preîncălzitor; 7 — saturator; 8 — răcitor final; 9 — coloane pentru absorbția benzenului

În decantoarele mecanizate de tip nou, masa vîscoasă de gudron, care se depune pe fundul orizontal, se îndepărtează continuu în vagonete, cu ajutorul unor racleți.

Din separator, gazul se îndreaptă spre răcitoare, pentru a fi răcit de la 80 la 30...35 °C (temperatura gazului la ieșirea din răcitor depinde de temperatura apei folosite pentru răcirea lui). Cu cît temperatura gazului

răcit este mai joasă, cu atît el este mai complet purificat de gudron și de naftalină (care există în gaz în stare de vapori) și de vaporii de apă. O dată cu scăderea temperaturii, volumul gazului se micșorează, ceea ce are o importanță esențială pentru operațiile ulterioare și, în special, pentru transportul gazului prin aparatura în care se face prelucrarea lui.

Pentru răcirea gazului se folosesc răcitoare tubulare, răcite cu apă, sau răcitoare cu amestecare directă. După schema examinată (fig. 48), gazul intră în răcitoare cu amestecare directă, în care el este stropit cu apa amoniacală rece. Răcitorul cu amestecare directă este un turn de oțel (cu diametrul de 5 m și cu înălțimea de 40 m), care conține umplutură din grătare de lemn sau din rafturi cu orificii. Gazul și lichidul circulă în turn în contracurent. Partea inferioară a turnului servește drept decantor. Gudronul se evacuează în colectoare, iar apa amoniacală este trimisă din nou, cu ajutorul unor pompe, în răcitoarele cu apă, pentru stropirea turnului. O parte din excesul de apă amoniacală, care s-a format în acest ciclu pe seama condensării vaporilor de apă, este recirculată, pentru stropirea colectoarelor de gaze, înlocuind apa care s-a evaporat, iar restul trece la prelucrare în secția de sulfat de amoniu.

În cazul unei răciri suficiente a gazului de cocserie în răcitoarele cu amestecare directă, el mai conține încă gudron, sub formă de suspensie fină, în cantitate de circa 10 g/m³. Aparatul cel mai eficace pentru purificarea gazului de această suspensie de gudron este filtrul electric. La ieșirea din filtrul electric, gazul conține o cantitate de gudron de numai circa 0,05 g/m³. În acest caz, filtrele electrice consumă foarte puțină energie și opun o rezistență slabă curentului de gaz.

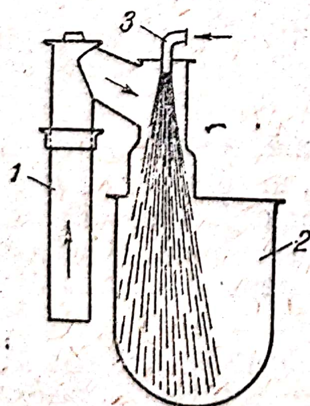


Fig. 49. Stropirea colectorului de gaz:
1 — conductă verticală, *2* — colector de gaz; *3* — injector

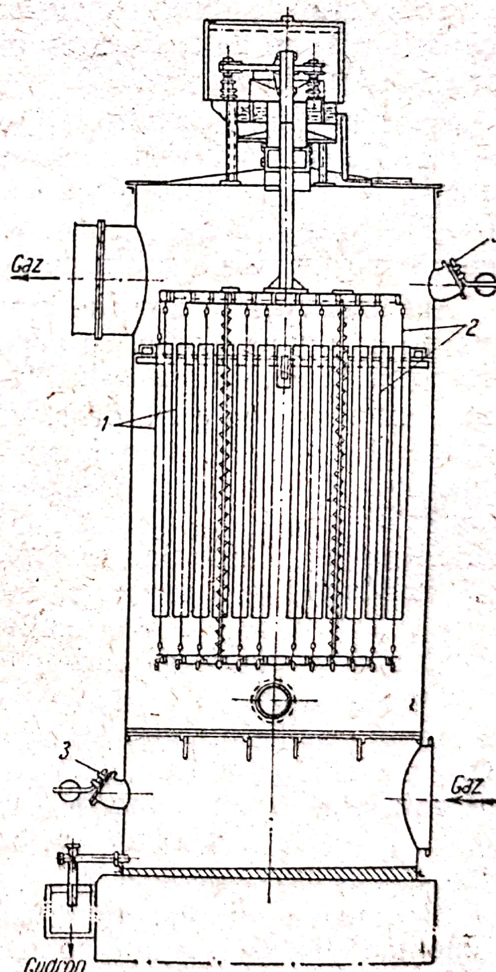


Fig. 50. Filtru electric:
1 — electrozi de depunere; *2* — conductor cu efect corona; *3* — supape de siguranță

În filtrul electric (fig. 50), țevile *1* reprezintă electrozi de depunere; în interior, de-a lungul axei țevilor, sînt fixați conductorii cu efect corona, *2*. Prin conductori se trece un curent electric cu o tensiune pînă la 70 000 V.

Gazul circulă prin țevile filtrului electric de sus în jos. În acest caz, gudronul se depune pe suprafața interioară a țevilor, curge spre partea inferioară a filtrului electric și se evacuează în colector. Filtrele electrice se instalează imediat după răcitoare, sau după pompele de gaz care servesc la transportul gazului.

În uzinele moderne se folosesc pompe de gaz centrifuge, care sînt acționate de motoare electrice sau de turbine cu abur. Acestea sînt mașini cu o capacitate de producție mare, avînd un debit de gaze pînă la 72 000 m^3/h. Axa pompei efectuează 3 000 rot/min și chiar mai mult. Pentru a învinge toate rezistențele întîmpinate de gaz în calea lui de la camerele de cocs pînă la rezervorul de gaz, în care intră gazul din secția de captare, pompa trebuie să mențină în conducta de aspirație o depresiune de 300—400 mm col. apă, iar în cea de refulare — o presiune de 2 000—2 500 mm col. apă. Gazul se încălzește în pompă cu circa 15 °C. Este important ca funcționarea pompei să fie reglată astfel, încît în camerele de cocsificare să se mențină în permanență o mică suprapresiune (presiunea din colectorul de gaz se menține la circa 10 mm col. apă), pentru evitarea scăpării gazului de cocserie în canalele de preîncălzire, sau a aspirării gazelor de ardere în camere.

Separarea amoniacului. O parte din amoniacul conținut în gazul direct de cocserie se dizolvă în apa amoniacală, la răcirea gazului. În acest caz, în funcție de temperatură și de cantitatea de lichid de stropire, în soluție trec 10—40% din întreaga cantitate de amoniac. Amoniacul rămas în gaz se separă sub formă de sulfat de amoniu, trecînd gazul prin acid sulfuric.

Apa amoniacală conține amoniac liber și săruri de amoniu, care pot fi împărțite în două grupe. În prima grupă intră sărurile acizilor slabi, care se disociază la încălzirea soluțiilor apoase de: $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2S$, NH_4CN etc. Amoniacul care se formează la descompunerea lor se numește amoniac *volatil*. La analiză, amoniacul liber este cuprins și el în amoniacul volatil. În a doua grupă intră sărurile acizilor tari, care nu se disociază în aceste condiții: $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, NH_4CNS. Amoniacul care intră în compoziția lor se numește amoniac *combinat*.

Conținutul în amoniac al apei amoniacale variază între 5 și 10 g/l.

Conținutul în hidrogen sulfurat al apei amoniacale este de 1—2 g/l, iar conținutul în bioxid de carbon este de 1—5 g/l.

Dintre celelalte substanțe conținute în apa amoniacală, fenolii au o importanță esențială. Datorită solubilității lor mari în apă, ei se separă parțial din gaz și din gudron, în răcitoare. După distilarea amoniacului din apa amoniacală, o mare parte din fenoli rămîn în apele reziduale (C_6H_5OH 0,45—2,5 g/l). Metodele de purificare a apelor reziduale sînt descrise la pp. 144 și 207.

Separarea amoniacului din apa amoniacală se efectuează în coloana de amoniac (fig. 51). Apa amoniacală se preîncălzește în aparatul de disociere, pentru îndepărtarea celei mai mari părți a bioxidului de carbon și a hidrogenului sulfurat conținut în ea și este introdusă în partea superioară a coloanei, unde amoniacul volatil este antrenat cu abur direct la 102...105 °C. În acest caz se antrenează și 20—30% din fenoli. Lichidul care se scurge în partea inferioară a coloanei de amoniac se amestecă aici cu lapte de var. Amoniacul care se separă în acest caz se antrenează cu abur direct. Vaporii ies prin partea superioară a coloanei de amoniac și trec apoi la fabricarea

sulfatului de amoniu și a bazelor piridinice. Apele reziduale intră în decantor, pentru precipitarea sărurilor de calciu.

Gazul de cocserie se pompează, cu ajutorul pompelor de gaz, la secția de sulfat de amoniu (v. de asemenea cap. XV). Acolo, gazul de cocserie se preîncălzește în preîncălzitor și intră, în amestec cu amoniacul, printr-un tub de barbotare, în saturator, în care se introduce continuu acid sulfuric cu concentrația de circa 78%. Pe seama căldurii de reacție și a preîncălzirii gazului de cocserie, temperatura din saturator se menține la circa 60 °C. Soluția din saturator trebuie să conțină 6—8% acid sulfuric liber. În aceste condiții și amestecînd soluția energic, sulfatul de amoniu se depune în saturator, sub formă de cristale mari. La creșterea acidității soluției, se formează o sare acidă, mai solubilă. Cristalele sînt colectate într-un vas colector și apoi în centrifugă.

În saturator, din gazul de cocserie se extrag și bazele piridinice pe care acesta le conține în cantitate de circa 0,5 g/m³. Sărurile bazelor piridinice formate rămîn în soluția mamă. Pentru separarea lor, prin soluția mamă se trece amoniac, din coloana de amoniac, care reacționează cu acidul sulfuric și cu sărurile bazelor piridinice, formînd sulfat de amoniu și baze piridinice libere, care se separă. Soluția se reîntoarce în saturator, iar vaporii bazelor piridinice se răcesc. Bazele piridinice brute conțin pînă la 50% piridină.

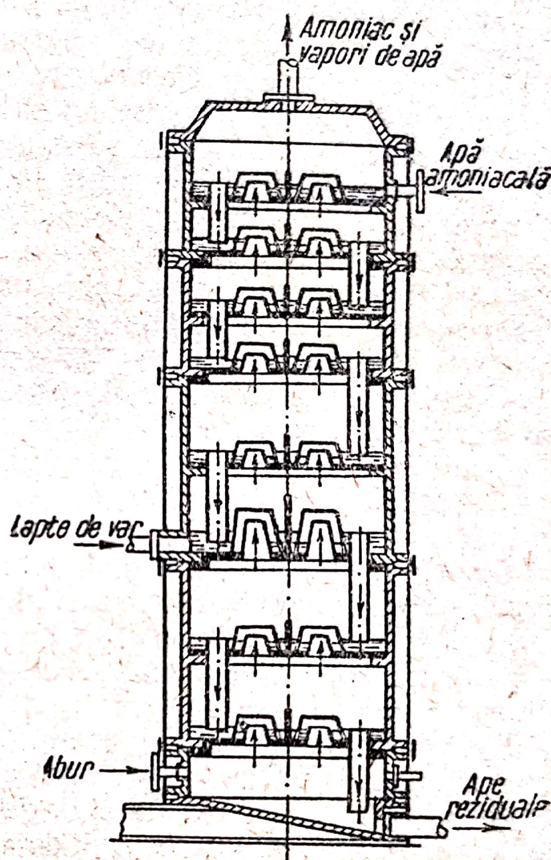


Fig. 51. Coloană de amoniac

Din saturator, gazul de cocserie trece printr-un separator de picături, pentru îndepărtarea acidului antrenat. Conținutul în amoniac al gazului de cocserie ieșit din saturator este de circa 0,02 g/m³.

Separarea benzenului. Separarea benzenului, a toluenului și a xilenilor, care se separă împreună din gaz, sub formă de benzen brut, se realizează prin dizolvare selectivă sau prin adsorbție. Prima metodă este mai veche și folosită mai des. Ca solvenți se folosesc uleiul de huilă sau motorină. Uleiul de huilă este o fracțiune grea din gudronul de huilă, care distilă între 200 și 300 °C; greutatea lui specifică este de 1,04—1,07 g/cm³. Motorina este un produs petrolier, care distilă între 240° și 400 °C, cu densitatea relativă de circa 0,89.

Soluțiile de benzen în uleiurile absorbante urmează destul de exact legea lui Henry. Deoarece greutatea moleculară medie a uleiului de gudron este de 170, iar cea a motorinei este de 250, capacitatea de absorbție a uleiului de gudron este cu circa 40% mai mare decît a motorinei. Motorina prezintă, însă, o serie de avantaje. La distilarea benzenului din soluția lui în solvent,

pierderile de motorină sînt mai mici, datorită temperaturii mai înalte de distilare. Viscozitatea uleiului de gudron crește repede în timpul lucrului, în timp ce viscozitatea motorinei variază foarte puțin.

Solubilitatea bezenului în ulei crește o dată cu scăderea temperaturii, însă, în acest caz, viscozitatea solventului se mărește. Absorbția se efectuează la 20 . . . 25 °C. Temperatura uleiului trebuie să fie puțin mai înaltă decît a gazului, pentru a evita condensarea vaporilor de apă. Înainte de intrare în turnurile de absorbție, gazul de cocserie se răcește prin stropire cu apă, în răcitoarele finale de gaze *8* (v. fig. 48) cu amestecare directă. Apa din răcitoare curge în decantoare, unde se separă naftalina, care plutește la suprafață. Pentru stropire, în răcitoarele de gaz se folosește, în special, apa de recirculare; apa care se scurge din ele intră în turnurile de răcire și, după ce i s-a adăugat apă proaspătă, care compensează pierderile, ea trece din nou la stropire. Turnul de răcire (v. fig. 30) este un turn în care, la o anumită înălțime se introduce apă. Apa se repartizează pe toată secțiunea turnului și se scurge în jos, prin umplutură. În contracurent este introdus aer, cu ajutorul unui ventilator sau prin tiraj natural. Răcirea apei are loc în urma evaporării și prin convecție (v. pag. 141).

Gazul din răcitoarele finale intră în turnurile de absorbție *9* a benzenului (v. fig. 48), stropite cu ulei.

Conținutul în benzen al gazului, după spălarea lui cu uleiuri, scade la 2—3 g/m³. Conținutul în benzen a uleiului de gudron ajunge la 2,5%, iar al motorinei — la 2%.

Soluția de benzen și ulei absorbant intră în secția de benzen, unde se fracționează în benzen brut și în ulei lipsit de benzen. Conținutul maxim în benzen al motorinei, după fracționare, este de 0,2%. Uleiul absorbant din care s-a îndepărtat benzenul se folosește din nou la stropirea turnurilor de absorbție a benzenului.

Schema procesului de separare a benzenului din soluția în ulei absorbant este redată în fig. 52. Soluția, preîncălzită la 120 . . . 140 °C, intră în coloana de distilare *1*, în care circulă abur de jos în sus. Din soluție se separă vaporii de benzen brut, o dată cu vaporii de apă și cu fracțiunile ușoare de ulei absorbant. Ele se răcesc, succesiv, în precondensatorul *2* și în condensatorul *3*, în care caz are loc condensarea lor fracționată; în aparatul *2* se condensează fracțiunile ușoare ale uleiului absorbant și, parțial, vaporii de apă; în condensatorul *3* se condensează benzenul brut și vaporii de apă. Părțile inferioare ale ambelor aparate îndeplinesc rolul unor decantoare, în care se scurg lichidele formate și în care componenții se separă în două straturi. Apa formează stratul inferior, uleiul și benzenul brut formează stratul superior.

De pe fundul coloanei de distilare *1* se colectează uleiul (din care s-a separat benzenul), care se răcește în schimbătorul de căldură cu ulei *4* și în răcitorul cu apă (care nu este arătat în figură). În acest răcitor se răcește și uleiul separat de benzen în precondensator.

Preîncălzirea soluției de benzen, ca și răcirea uleiului, din care s-a îndepărtat benzenul, și a vaporilor de benzen, se efectuează prin schimb de căldură. Soluția de benzen în ulei absorbant intră întîi în condensatorul *3*, apoi în precondensatorul *2* și în schimbătorul de căldură cu ulei *4*. Încălzirea soluției pînă la temperatura finală se face cu abur, în preîncălzitorul *5*.

Uleiul de huilă, uzat, impropriu pentru absorbția benzenului, se regenerează prin distilare, cu separarea lui de gudronul care s-a format. Din punct

de vedere al calității, uleiul regenerat este tot atît de valoros ca și cel proaspăt.

Compoziția benzenului brut variază în limite largi. Benzenul extras din gaz obținut în cuptoarele cu cărămidă refractară silica (dinas) are un conținut de 68—76% benzen, 12—15% toluen, 2—3% xileni. În afară de aceasta, el conține o cantitate mare de combinații nesaturate (între 5 și 15%), compuși cu sulf — sulfură de carbon, tiofen și altele — baze piridinice, fenoli (pînă la 1%), cumaronă (pînă la 1,5%) și alte substanțe.

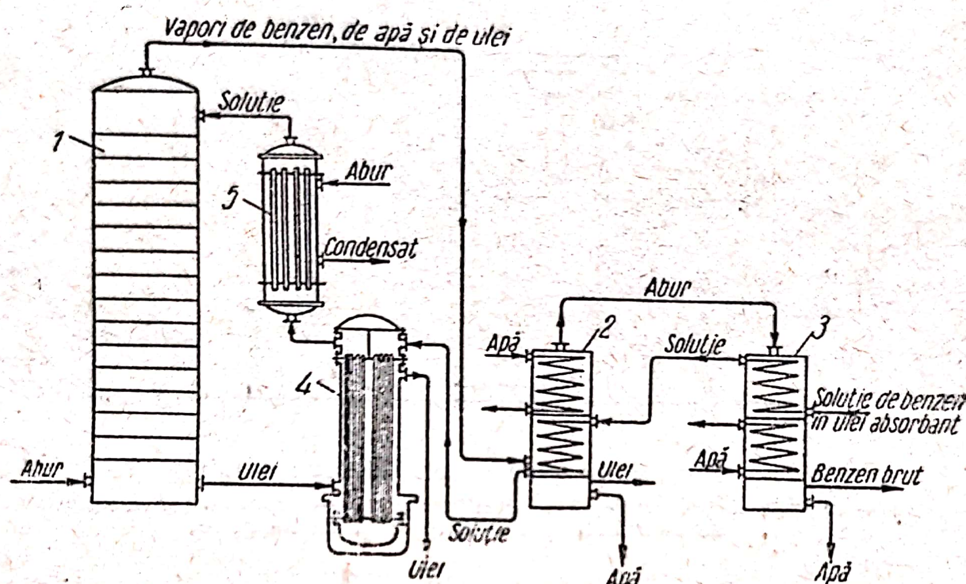


Fig. 52. Schema separării benzenului din soluția lui în ulei absorbant:
1 — coloană de distilare; *2* — precondensator; *3* — condensator; *4* — schimbător de căldură cu ulei; *5* — preîncălzitor

Este util ca procesul de separare a benzenului din soluția în ulei absorbant să se efectueze în sensul obținerii unui produs mai pur, ceea ce simplifică foarte mult prelucrarea lui ulterioară. După una dintre scheme, vaporii de benzen, evacuați din coloana de distilare, se supun condensării fracționate. La început se condensează vaporii de benzen greu, care se separă, iar apoi benzenul ușor, cu punctul final de distilare de maximum 160 °C.

Prin rectificarea benzenului ușor se obțin produse pure. Benzenul greu, care conține cumaronă și stiren, se folosește pentru fabricarea rășinilor cumaronice.

Din gazul de cocserie purificat de gudron, de amoniac, de sulfuri și de cianuri, benzenul se poate separa și prin adsorbție cu cărbune activ. Acesta adsoarbe benzenul într-o proporție pînă la 25% (raportat la greutatea cărbunelui). Procesul se efectuează într-un agregat (fig. 53) care constă din două aparate umplute cu cărbune activ, un condensator, un separator și un colector de benzen. În timp ce în unul din aparatele *1* are loc adsorbția benzenului din gazul de cocserie, în celălalt are loc distilarea substanțelor adsorbite și regenerarea cărbunelui. În acest scop, cărbunele se preîncălzește, trecînd vapori prin serpentina aparatului, apoi se antrenează benzenul, cu abur direct, supraîncălzit, după care se trece din nou abur prin serpentină, pentru uscarea cărbunelui și apoi, prin aceeași serpentină, se trece apă, pentru răcirea cărbunelui. Vaporii de benzen brut și vaporii de apă se condensează în condensator; benzenul brut se separă de apă în separator și benzenul se scurge în colector.

Gradul de extracție a benzenului din gaz prin procedeul de adsorbție este de 95%. În comparație cu dizolvarea selectivă, procedeul adsorbției prezintă o serie de avantaje; proces tehnologic mai simplu, aparatură mai redusă, randament mai mare de benzen, consum mai mic de abur.

La obținerea hidrogenului din gazul de cocserie, prin procedeul răcirii înaintate, benzenul trebuie îndepărtat, pe cît posibil mai complet, din gaz, înainte de intrarea lui în aparatul de răcire înaintată. În acest scop, gazul de cocserie, comprimat, se răcește la o temperatură joasă (v. cap. X). Se

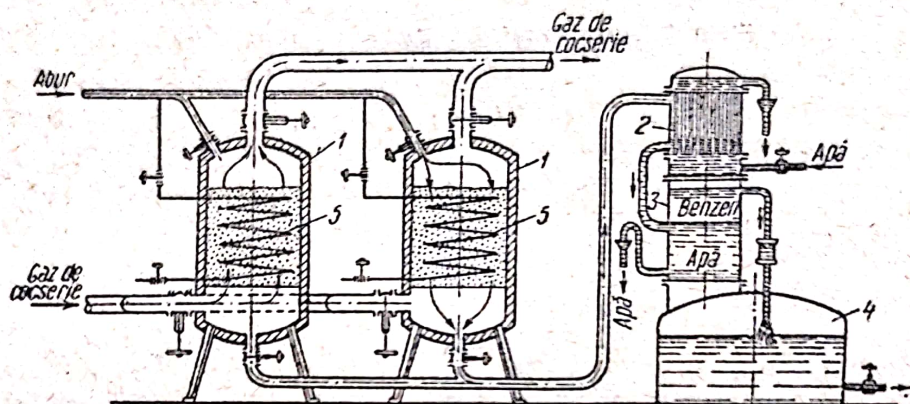


Fig. 53. Schema adsorbției benzenului:
1 — aparate de adsorbție; *2* — condensator; *3* — separator; *4* — colector de benzen brut *5* — serpentină de încălzire

recomandă să se combine operațiile de separare a benzenului, efectuate la uzina cocsochimică, cu cele de la o uzină de sinteză a amoniacului. În acest caz gazul, după purificarea lui de gudron, de amoniac și de combinațiile cu sulf, se răcește la temperatura de circa — 60 °C; astfel, benzenul este extras aproape complet din gaz. Prin scăderea treptată a temperaturii gazului de cocserie comprimat, se separă rînd pe rînd și se colectează separat naftalina, amestecul de naftalină și de uleiuri ușoare, toluenul tehnic și benzenul brut concentrat. Această operație înlocuiește, prin urmare, separarea benzenului cu ulei absorbant, distilarea benzenului brut din uleiul absorbant și separarea benzenului brut în fracțiuni. Totodată, crește randamentul de produse.

Prelucrarea benzenului brut și a gudronului de huilă

Benzenul brut și gudronul de huilă sînt amestecuri alcătuite din numeroase combinații organice din diferite clase, din care trebuie să se separe substanțe individuale și amestecuri, care sînt produse comerciale. Procedeul principal de prelucrare a benzenului brut și a gudronului de huilă este distilarea; se folosește, de asemenea, și cristalizarea fracționată. Pentru separarea diferitelor grupe de combinații se folosesc pe larg procedee chimice.

O etapă importantă în dezvoltarea tehnologiei prelucrării gudronului și a benzenului a fost trecerea de la aparatele de distilare cu funcționare discontinuă la cele cu funcționare continuă, datorită cărui fapt a devenit posibilă separarea mai completă a produselor inițiale, simplificîndu-se și ieftinindu-se simțitor procesul tehnologic. Tehnologia modernă de prelucrare a produselor lichide rezultate prin piroliza combustibilului solid are numeroase puncte comune cu tehnologia prelucrării țițeiului, care este descrisă în capitolul următor.

Agregatul cu funcţionare continuă pentru prelucrarea ţiţeiului şi a produselor petroliere, care constă dintr-un cuptor tubular şi din coloane de rectificare pentru separarea vaporilor care s-au format în cuptor, este recunoscut ca cel mai raţional şi în industria cocsochimică.

Efectul economic al trecerii de la fracţionarea gudronului de huilă în cazane cu funcţionare discontinuă la fracţionarea lui în cuptoare tubulare reiese din următoarea comparare a valorilor aproximative ale consumurilor specifice pentru 1 t de gudron anhidru:

	În cazane	În instalaţia tubulară
Gaze de cocserie (combustibil), m³	104,4	53
Abur, t	1,0	0,236
Energie electrică, kWh	3,96	0,54

Distilarea benzenului brut. La prelucrarea benzenului brut se obţin benzen, toluen, xileni, solvenţi, sulfură de carbon şi carburanţi pentru motoare — benzină de aviaţie şi de automobile. Benzenul se foloseşte la un număr mare de sinteze şi ca solvent; toluenul — la fabricarea trotilului, a materiilor colorante şi a unor substanţe farmaceutice, la prepararea lacurilor etc. Xilenii se folosesc, în special, ca solvenţi şi la prepararea cernelurilor tipografice. Solvenţii se folosesc în industria lacurilor şi a vopselelor şi în industria cauciucului. Sulfura de carbon se foloseşte la fabricarea tetraclorurii de carbon, a xantogenaţilor şi a mătăsii artificiale.

Pentru obţinerea unor substanţe individuale pure, benzenul brut se separă întîi în fracţiuni înguste, care se supun unei fracţionări finale.

Benzenul brut se spală cu hidroxid alcalin pentru îndepărtarea fenolilor, cu acizi pentru îndepărtarea bazelor piridinice, apoi din nou cu hidroxid şi, în sfîrşit, cu apă.

Spălarea benzenului brut şi a fracţiunilor sale se efectuează în amestecătorul reprezentat în fig. 54. În amestecător are loc amestecarea substanţelor şi separarea lichidelor după această operaţie. Amestecarea se face cu ajutorul unor agitatoare de tip turbină. Agitatorul are două discuri — unul inferior şi unul superior — fixate pe acelaşi ax; discurile au labirinturi prin care circulă lichidul. La rotaţia axului, care efectuează pînă la 200 rot/min, lichidul este aspirat în labirintul superior şi inferior; la aruncarea lichidului din labirinturi, ambele fluxuri se întîlnesc şi se amestecă.

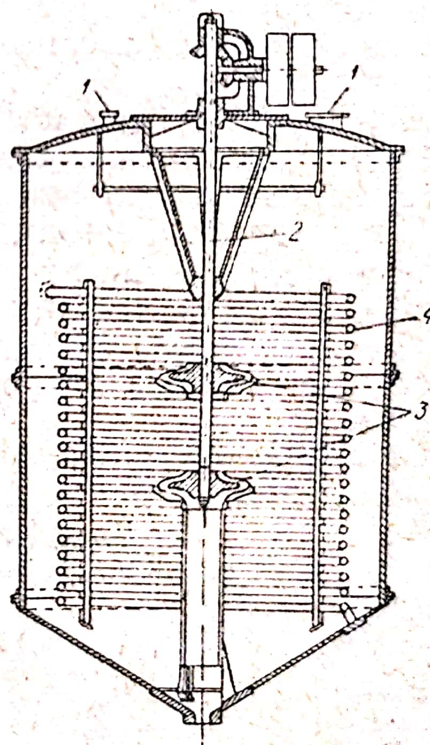


Fig. 54. Amestecător:
1 — racorduri pentru încărcare; 2 — ax; 3 — agitatoare de tip turbină; 4 — serpentină de răcire

„Benzenul spălat" se fracţionează, prin rectificare în aparate cu funcţionare continue, în cinci fracţiuni: fracţiunea de sulfură de carbon, de benzen, de toluen, de xileni şi de benzen greu. Reziduul rămas după rectificarea benzenului brut se numeşte solvent — nafta. Fracţiunile se caracterizează prin următoarele puncte finale de distilare:

fracţiunea de sulfură de carbon	maximum	95 °C
fracţiunea de benzen		130 °C
fracţiunea de toluen		140 °C
fracţiunea de xileni		160 °C
fracţiunea de benzen greu		200 °C

Pentru deshidratarea fracţiunilor, ele se spală cu acid sulfuric 50%, iar pentru îndepărtarea hidrocarburilor nesaturate, a combinaţiilor cu sulf, cu azot şi a celor oxigenate, ele se tratează cu acid sulfuric concentrat. Acizii sulfonici, eterii şi produsele de polimerizare care se formează, se dizolvă in mare parte în acid şi se îndepărtează prin decantare, o dată cu el; parţial, se dizolvă şi în benzen şi se separă din el la rectificarea ulterioară. Produsele obţinute după tratarea cu acid sulfuric se spală cu apă şi cu soluţie de hidroxid de sodiu.

S-a elaborat un procedeu catalitic de purificare a benzenului brut în stare de vapori. După acest procedeu, vaporii de benzen brut, la care s-au adăugat abur şi un gaz care conţine oxid de carbon, de exemplu gaz de apă (v. cap. IX), se trec, la 350 °C, prin aparatul de contact. Drept catalizator serveşte limonitul. Cu ajutorul catalizatorului, au loc descompunerea compuşilor cu sulf şi hidrogenarea combinaţiilor nesaturate. Pentru vaporizarea benzenului şi pentru încălzirea vaporilor se folosesc cuptoare tubulare. Amestecul fierbinte, evacuat din aparatul de contact, se răceşte, în schimbătoare de căldură, cu benzenul brut introdus pentru purificare, şi în condensatoare. În cazul procedeului catalitic de purificare, randamentul de produs creşte şi calitatea lui se îmbunătăţeşte, în comparaţie cu procedeul descris mai sus.

Fracţiunile se supun unei a doua rectificări, care trebuie efectuată, de asemenea, în coloane cu funcţionare cotinuă. În urma rectificării se obţin benzen pur, toluen pur, un amestec de o-, m- şi p-xilen, sulfură de carbon tehnică, solvenţi (solvent I, solvent II) şi răşină de cumaronă. Răşina de cumaronă este produsul de polimerizare a cumaronei şi indenului; ea se obţine din reziduul rămas de la fracţionarea benzenului greu.

Benzenul pentru motoare este un amestec de benzen, toluen şi xileni, care poate fi obţinut prin colectarea, la rectificare, a fracţiunilor corespunzătoare.

Distilarea gudronului de huilă. În gudronul de huilă s-au identificat peste 300 de substanţe diferite. El conţine circa 50% substanţe cu greutate moleculară mare — combinaţii ciclice polinucleare — care la distilarea gudronului rămîn în reziduu. Acest amestec de substanţe reziduale se numeşte *smoală*.

Smoala conţine în medie (în %):

Naftalină	7,0	Acenaften	1,0
Fenantren	5,0	Antracen	0,8
Carbazol	2,0	Fenoli (amestec de fenol şi crezoli)	1,5
Piren	1,5	Baze piridinice	1,0

În prezent, produsele cele mai importante, obţinute la prelucrarea gudronului, sînt: naftalina şi fenolii (folosiţi la numeroase sinteze), antracenul, carbazolul, acenaftenul şi pirenul (care se folosesc în special în industria materiilor colorante), uleiurile de huilă (din care se prepară compoziţiile de impregnat traverse de cale ferată, carburanţi pentru motoare Diesel, înlocuitori ai uleiurilor sicative) şi smoala, care se foloseşte pe larg la confecţionarea electrozilor, a materialelor izolante şi a maselor plastice.

Prima fază a prelucrării gudronului este separarea lui în fracțiuni. Se descrie pe scurt o instalație modernă tubulară pentru distilarea gudronului. Aparatele principale sînt cuptoarele tubulare (v. pag. 222) și coloanele de rectificare.

În primul rînd, gudronul se deshidratează. În acest scop, el este preîncălzit la circa 150 °C, în secțiunea de convecție a cuptorului tubular. Din cuptor, el trece în evaporator, unde se separă vaporii de apă și componenții cu punct de fierbere jos. Gudronul lichid, deshidratat, se încălzește la circa 380 °C, în secțiunea de radiație a cuptorului tubular și se evacuează în coloana de smoală, de unde se scoate smoala, care se scurge pe la partea de jos a coloanei, o dată cu fracțiunea de antracen, iar prin partea superioară a coloanei se colectează vaporii. Vaporii sînt introduși în coloana de fracționare, unde se separă în fracțiunea de absorbant, de naftalină, de fenol și de fracțiune ușoară. Aceste fracțiuni conțin baze piridinice și fenoli, în care sînt dizolvate naftalina, antracenul și alte substanțe.

Randamentul de fracțiune ușoară este, în medie, de 0,8%, raportat la gudronul deshidratat; ea conține, alături de benzen și de omologii săi, pînă la 20% naftalină și 10% fenoli. Randamentul de fracțiune fenolică este de circa 4%, cu un conținut în fenoli de 31%. Randamentul de fracțiune naftalinică este de circa 8%, cu un conținut în naftalină de circa 65% și în fenoli — de 2,5%. Randamentul de fracțiune de absorbant este de 8% și cel de fracțiune antracenică este de 21%. Fracțiunea antracenică are un conținut în antracen brut de circa 20%.

Obținerea fenolilor. Pentru separarea fenolilor, fracțiunile se amestecă, la 50 °C, cu soluție 10—12% de hidroxid de sodiu. După decantare în amestecător, se formează trei straturi: stratul superior — ulei defenolat, stratul mijlociu — emulsie, care constă dintr-o soluție de fenolați și ulei, și stratul inferior — o soluție alcalină de fenolați, care conține pînă la 18% ulei. Stratul inferior se separă, iar din el se antrenează uleiul, cu abur direct.

Pentru separarea fenolilor, fenolații se tratează cu bioxid de carbon, pentru aceasta folosindu-se gazele rezultate la cuptoarele de ars varul sau gazele de ardere obținute prin arderea cocsului. Prin reacția dintre fenolații de sodiu și bioxidul de carbon, la 50 °C, se obțin fenoli și o soluție apoasă de carbonat de sodiu. Ei se separă și soluția de carbonat de sodiu se tratează cu var. Soluția de hidroxid de sodiu obținută se folosește din nou pentru reacția cu fenolii. Fenolii mai conțin încă pînă la 2,5% fenolați; din această cauză ei se tratează, în mod suplimentar, cu acid sulfuric.

Amestecul de fenoli, astfel obținut, se rectifică. În instalațiile cu funcționare continuă se obțin următoarele produse pure cu randamentele respective (în % raportate la fenolul brut deshidratat):

Fenol	33
o-Crezol	12,2
p- și m-Crezoli	33,9
Xilenol	20,8

Defenolarea apelor reziduale de la uzinele cocsochimice. După extragerea amoniacului și a celorlalte substanțe din apa amoniacală, rămîn fenoli pînă la 2 g/l. O cantitate și mai mare de fenoli este conținută în apele reziduale ale secției de distilare a gudronului. Fenolii se extrag din apele reziduale, deoarece sînt valoroși. Purificarea apelor reziduale, de fenoli, trebuie efectuată și din cauză că apa care conține fenoli nu mai poate fi utilizată

pentru scopuri tehnice și nu poate fi evacuată în rîuri. Prezența fenolilor în apa potabilă nu este permisă.

Apele reziduale se defenolează în coloana reprezentată în fig. 55 (dimensiunile aproximative ale coloanei sînt: diametrul 3 m, înălțimea 30 m). Apa amoniacală care se scurge din partea superioară (de evaporare) a coloanei de amoniac (v. pag. 201) nu intră în partea cu var a coloanei, ci este pompată, printr-o conductă separată, spre partea superioară a coloanei de defenolare, unde fenolii sînt antrenați cu vaporii de apă care se formează în partea inferioară a coloanei. Apa defenolată se reîntoarce în coloana de amoniac, în partea inferioară, care conține var.

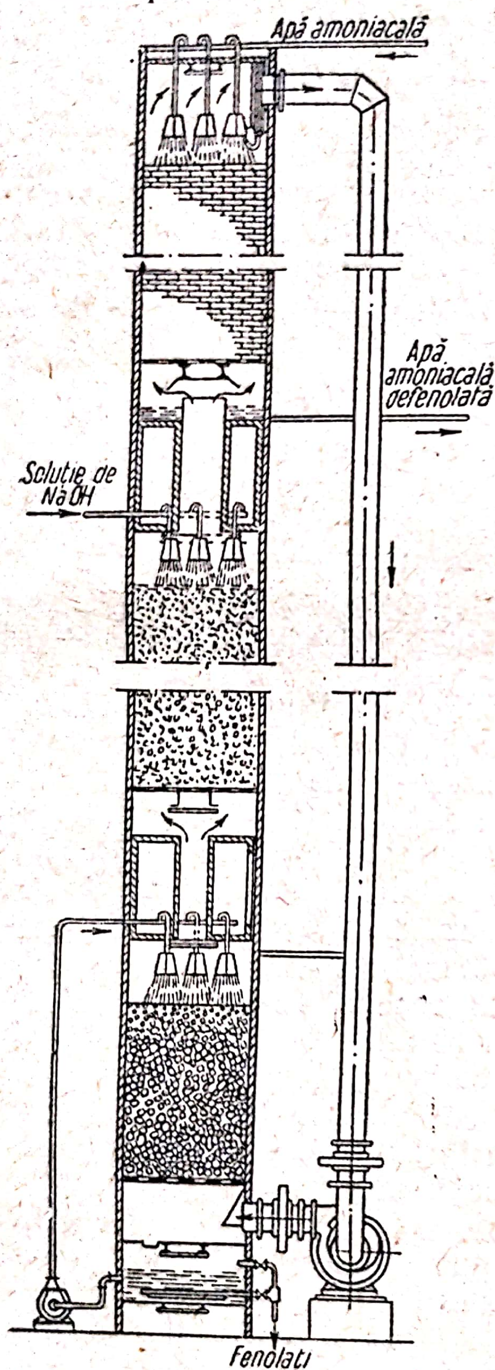


Fig. 55. Coloană pentru defenolarea apei amoniacale

Vaporii de apă, care conțin fenoli, se evacuează prin partea superioară a coloanei de defenolare și sînt injectați, cu ajutorul unui ventilator, în partea inferioară a aceleiași coloane, stropită cu soluție 10% de hidroxid de sodiu. Vaporii de apă defenolați trec, cum s-a spus mai sus, în partea superioară a coloanei. Gradul de defenolare este de circa 90%. Din această cauză, apele reziduale se purifică ulterior, sau se folosesc pentru stingerea cocsului.

Soluția diluată de fenolați de sodiu, care s-a format în coloană și care conține un exces de hidroxizi alcalini, se folosește pentru extragerea fenolilor din fracțiunile de gudron de huilă și se prelucrează după metoda descrisă mai sus.

Procedeul de defenolare prin adsorbție cu cărbune activ și cel de extracție care folosește drept solvent selectiv tricrezilfosfatul sau diclor-etanul, sînt mai puțin răspîndite.

Obținerea bazelor cu azot. Benzenul brut și fracțiunile de gudron de huilă conțin: piridină, chinolină (α, β-benzo-piridină), acridină (dibenzo-piridină) și omologi ai piridinei, de exemplu picoline (metil-piridine). Benzenul brut și fracțiunea ușoară a gudronului conțin în special substanțe cu punct jos de fierbere, iar celelalte fracțiuni conțin baze cu azot, cu puncte de fierbere ridicate. După separarea fenolilor, fracțiunile se tratează cu acid sulfuric 35%. Din soluția de sulfați și de baze cu azot care se obține, se separă bazele libere, cu ajutorul amoniacului. Totodată, se obține sulfat de amoniu (v. pag. 200). Dacă fracțiunile se prelucrează la o uzină de fenol, în locul

amoniacului se folosește sodă, ceea ce este mai puțin rațional, deoarece se formează soluție de sulfat de sodiu, care nu se mai utilizează.

Bazele piridinice brute se rectifică, obținîndu-se piridină pură, piridină solvent, α-picolină și β-picolină.

Obținerea naftalinei și a antracenului. Prin cristalizare, din fracțiunile de gudron de huilă se separă naftalina, antracenul, izomerul său fenantrenul, și carbazolul.

În uzinele vechi, cristalizarea naftalinei și a antracenului se face în bazine deschise de oțel și durează cîteva zile. În prezent, se folosesc vase de cristalizare cilindrice, perfecționate, răcite pe din afară cu apă și prevăzute în interior cu un agitator care se rotește. În aceste aparate, cristalizarea are loc mai repede; condițiile de lucru s-au îmbunătățit mult.

Din vasele de cristalizare se obține o naftalină care conține pînă la 25% uleiuri. Aceste impurități se îndepărtează prin centrifugare și spălare cu apă fierbinte. Naftalina se presează apoi la 600 at, la temperatură ridicată. Naftalina presată conține pînă la 5% impurități. Pentru obținerea naftalinei pure, ea se topește, se spală cu acid sulfuric, cu apă, cu hidroxid și din nou cu apă, pentru îndepărtarea bazelor piridinice, a fenolilor, a combinațiilor cu sulf și a altor impurități, apoi se rectifică în vid. Din reziduurile din cazan, rămase de la rectificarea naftalinei, sau din cele rămase de la presarea ei, se obține naftalină în solzi, prin sublimare.

Pentru obținerea antracenului și a altor produși, fracțiunea antracenică, fierbinte, este îndreptată, direct din recipiente, spre vase de cristalizare mecanice. Cristalele se separă de ulei în filtre cu vid și în centrifuge, unde se spală cu apă fierbinte și se tratează cu abur. Antracenul brut, obținut, conține pînă la 25% antracen, carbazol, fenantren și alte impurități. El se dizolvă la temperatură ridicată, în solvenți. La răcirea soluției, precipită cristale de antracen și de carbazol, în timp ce fenantrenul rămîne în soluție. Cristalele se separă din soluție pe filtrul cu vid și în centrifugă.

Separarea antracenului și a carbazolului se bazează pe același principiu: cristalele se dizolvă, la temperatura ridicată, într-un amestec de baze piridinice ușoare, soluția se răcește și din ea se separă cristale de antracen; carbazolul rămîne în soluție. Separarea se execută pe filtre cu vid și în centrifuge, iar antracenul de 65%, obținut, se spală din nou cu baze piridinice. Antracenul cristalizează din soluție în vase de cristalizare mecanice; el se separă din nou de lichid și se antrenează cu vapori de apă. Produsul conține 90% antracen.

BIBLIOGRAFIE

1. Tehnologia chimică generală a combustibililor. Sub redactarea lui *S. V. Kaftanov*, Goshimizdat, 1947.

2. *K. I. Noghin*, Distilarea uscată a lemnului, Goslestehizdat, 1936.

3. *V. N. Kozlov*, Reconstruirea instalațiilor de carbonizare în Urali, Ed. Acad. de Științe a U.R.S.S., 1941.

4. *V. A. Korobkin*, Carbonizarea, Metallurghizdat, 1948.

5. *V. I. Koriakin*, Prelucrarea termică a lemnului, Goslestehizdat, 1948.

6. *B. K. Klimov*, Procedee noi de prelucrare termică a turbei, GONTI, 1939.

7. *N. N. Bogdanov*, Semicocsificarea şi gazificarea turbei, Gosenergoizdat, 1939.
8. *V. E. Rakovski*, Tehnologia chimică generală a turbei, Gosenergoizdat, 1949.
9. *L. M. Sapojnikov*, Huilele şi cocsul metalurgic, Ed. Acad. de Ştiinţe a U.R.S.S., 1941.
10. *G. I. Deşalit*, Curs de tehnologie a industriei cocso-chimice, Metallurghizdat, 1947.
11. *A. A. Agroskin*, *N. P. Cijevski*, Cocsificarea, Metallurghizdat, 1948.
12. *K. A. Belov*, Prelucrarea produselor chimice rezultate la cocsificare, Metallurghizdat, 1949.
13. *G. R. Knorre*, Procesele de ardere, Gosenergoizdat, 1951.

CAPITOLUL VIII

PRELUCRAREA ȚIȚEIULUI ȘI A GAZELOR COMBUSTIBILE NATURALE

În prezent, țițeiul și gazele naturale au o importanță excepțională. Aceste materiale sînt materii prime pentru fabricarea diferitelor feluri de combustibili, de uleiuri de uns, solvenți, metanol sintetic, explozivi, cauciuc sintetic, de mase plastice și de numeroase alte produse.

În dezvoltarea chimiei și a tehnologiei țițeiului, lucrările savanților ruși și sovietici ocupă un loc de frunte. Rolul științei sovietice în crearea unor metode moderne de prelucrare chimică a țițeiului și a gazelor naturale este foarte mare.

Chimiștii ruși au apreciat în mod just importanța țițeiului ca material din care, printr-o prelucrare fizică și chimică avansată, se pot obține produse foarte importante. D. I. Mendeleev, V. V. Markovnikov, M. I. Konovalov, V. G. Șuhov, N. D. Zelinski, S. S. Nametkin și numeroși alți savanți ruși și sovietici au consacrat zeci de ani studiului compoziției țițeiului și al proprietăților hidrocarburilor, cum și elaborării de metode de prelucrare a acestora. Aceste lucrări s-au dezvoltat în mod deosebit de larg după Marea Revoluție Socialistă din Octombrie.

D. I. Mendeleev a efectuat vaste cercetări în domeniul fizicii și al chimiei țițeiului, acordînd o atenție deosebită tehnologiei țițeiului. V. V. Markovnikov, profesor la Universitatea din Moscova, împreună cu colaboratorii săi, a dedicat peste 20 de ani de muncă cercetării țițeiului. Aceste lucrări au fost de importanță excepțională pentru dezvoltarea chimiei organice și pentru crearea unei tehnologii moderne a țițeiului. V. V. Markovnikov a descoperit o nouă clasă de hidrocarburi, *hidrocarburile naftenice*. Încă în anul 1901, V. V. Markovnikov a scris că „rolul clasei naftenelor în chimia organică este la fel de important ca și cel al clasei parafinelor, cunoscute de mult ...". Această idee a lui Markovnikov și-a găsit confirmare în practica industrială abia în deceniul 1940—1950.

Reacțiile hidrocarburilor au fost studiate de M. I. Konovalov, un elev al lui V. V. Markovnikov. Lucrările sale, ca și cele ale lui S. S. Nametkin, asupra nitrării hidrocarburilor parafinice și naftenice, care au o excepțională importanță teoretică, au dobîndit, de asemenea, o mare importanță pentru industrie, în ultimele decenii, datorită dezvoltării metodelor de folosire a țițeiului ca materie primă pentru obținerea produselor chimice.

Cele mai importante procedee ale industriei moderne de prelucrare a țițeiului se bazează pe reacțiile catalitice descoperite de N. D. Zelinski, de S. V. Lebedev și de colaboratorii lor. De importanță deosebită sînt lucrările lui N. D. Zelinski și ale elevilor lui. Pe baza acestor lucrări, în ultimii ani au fost realizate o serie de noi procedee de prelucrare chimică a țițeiului.

1. DEZVOLTAREA PROCEDEELOR DE PRELUCRARE A ȚIȚEIULUI ȘI A GAZELOR

Țițeiul este cunoscut din timpuri străvechi. În Crimeea, țițeiul se extrăgea, probabil, în primele secole ale erei noastre. În Azerbaidjan, țițeiul se obținea încă în secolul al XII-lea, iar cu circa 300 de ani în urmă a început exploatarea lui în Uhta. Trebuie să se menționeze însă că, pînă la mijlocul secolului al XIX-lea, țițeiul se consuma în cantități foarte mici, direct pentru încălzire, iluminat și alte necesități. Țițeiul se extrăgea prin metode meșteșugărești, scoțîndu-se cu găleata, din puțuri, în locurile unde țițeiul iese în mod natural către suprafață.

În dezvoltarea industriei de prelucrare a țițeiului se pot distinge trei perioade: perioada petrolului lampant, perioada petrolului lampant și a uleiurilor minerale, cînd alături de petrolul lampant capătă importanță și aceste uleiuri (perioade care se referă la a doua jumătate a secolului al XIX-lea) și perioada benzinei, cînd importanța principală se acordă benzinei și altor feluri de carburanți și, alături de ei, uleiurilor de uns.

La mijlocul secolului al XIX-lea, în legătură cu valorificarea și marea răspîndire a petrolului lampant ca mijloc de iluminat, au apărut metode industriale de extracție a țițeiului și au început să se dezvolte procedee de prelucrare în vederea obținerii petrolului lampant. Un rol revoluționar în dezvoltarea metodelor de extracție a țițeiului l-a avut introducerea forajului, trecerea de la lopata manuală la sapa de foraj. Primele sonde de importanță industrială au fost forate în Rusia la Bibi-Eibat, în anul 1848 și la Uhta — în anul 1855.

Pentru a obține petrolul lampant, țițeiul se supunea unei distilări fracționate. Prin această operație, alături de petrolul lampant se obținea un produs mai ușor, benzina, și un reziduu greu, păcura, care (la fel ca și țițeiul) se folosea drept combustibil.

Distilarea țițeiului a fost realizată pentru prima dată în anul 1745, de către F. Preadunov în ținutul Peciora, pe rîul Uhta.

În anul 1823, frații Dubinin au construit lîngă orașul Mozdok (raionul Groznîi) o instalație pentru distilarea țițeiului, „pentru transformarea petrolului negru în petrol alb". Distilarea se făcea în cazane cu funcționare periodică, încălzite cu foc. Se obținea un produs care, cum a spus D. I. Mendeleev, era aproape identic cu petrolul lampant. Prima rafinărie mare pentru distilarea țițeiului, în vederea obținerii petrolului lampant, a fost construită în anul 1859, la Surahan, în apropiere de Baku.

În anii 1880—1890 s-a trecut de la cazanul de distilare la bateria de cazane cu funcționare continuă. Inginerii din Baku au meritul de a fi creat bateria de cazane (în anul 1883). Această baterie este un agregat format din zece sau mai multe cazane, legate prin conducte de scurgere. Țițeiul se introducea în primul cazan și se scurgea dintr-un cazan în altul: evaporarea hidrocarburilor are loc treptat, în ordinea temperaturilor de fierbere; cele cu temperatură ridicată de fierbere se degajau în ultimele cazane. Din ultimul cazan se scurgea păcura.

Simultan cu punerea la punct a funcționării bateriilor de cazane, se studia construirea unor aparate cu volum mai mic, care să producă o separare mai perfectă a fracțiunilor din țiței. La aceste lucrări au participat savanți ruși eminenți, ca D. I. Mendeleev și V. G. Șuhov. Aparatele de distilare a

țițeiului propuse de acești savanți pot fi privite ca o tranziție către instalațiile moderne cu cuptoare tubulare și cu coloane de rectificare.

Pînă la sfîrșitul secolului al XIX-lea, benzina se ardea ca deșeu, în focare construite în mod special, sau se scurgea în mare, deoarece, pe vremea aceea, ea nu găsea o utilizare. După ce V. G. Șuhov a inventat injectorul, păcura a început să fie folosită drept combustibil la cazane. Deoarece randamentul de petrol lampant obținut din țițeiurile de Baku era mic (25—35%), pe timpul acela se obțineau cantități mari de „deșeuri combustibile".

Încă în anii 1870—1880, D. I. Mendeleev a arătat că folosirea țițeiului drept combustibil este lipsită de rațiune („țițeiul nu este un combustibil; pot fi arse și bancnotele") și că din păcură se pot obține uleiuri minerale, prin distilare. Datorită contribuției lui D. I. Mendeleev, fabricarea uleiurilor de uns pe scară industrială a apărut în Rusia în anul 1876. În anii 1870—1880 a fost realizată în Rusia piroliza păcurii, în scopul de a obține gaz de iluminat pentru iluminarea unei serii de orașe. Piroliza se făcea în cuptoare, fără accesul aerului, la temperatura de circa 700 °C.

Inventarea motorului cu ardere internă care funcționează cu un carburant ușor — benzina — a dus la dezvoltarea impetuoasă a transportului cu autovehicule și, ulterior, și a aviației. La sfîrșitul secolului al XIX-lea, industria petrolieră este pusă în fața unor sarcini noi. Din deșeu, benzina se transformă într-un produs de mare valoare.

În cursul primilor 15 ani ai secolului al XX-lea, benzina se obținea numai prin distilarea țițeiului. În acest caz, randamentul era limitat de prezența în țiței a unor hidrocarburi ușoare; el era de 15—20%, raportat la greutatea materiei prime.

În cursul următorilor 20 de ani se dezvoltă procedeele de cracare termică a produselor petroliere grele. Aceste procedee au permis să se mărească de două ori, și chiar mai mult, randamentul de benzină, deoarece, prin încălzirea fracțiunilor grele de țiței și a păcurii, în absența aerului, la temperatură înaltă, se obține formarea de hidrocarburi ușoare. Randamentul de benzină al țițeiului ajunge la 50% și chiar mai mult. Bazele acestui proces au fost elaborate încă din anii 1886—1890, de către V. G. Șuhov, care a proiectat prima instalație de cracare din lume. Conform acestui proiect, încălzirea materiei prime are loc în cuptoare tubulare, în locul cazanelor, și se folosește o presiune mărită și o circulație mai intensă a materiei prime în instalație. Aceste principii stau la baza sistemelor moderne de cracare. Proiectul lui V. G. Șuhov a intrat în miinile firmelor americane, care l-au aplicat pe scară industrială în S.U.A. în perioada primului război mondial.

Procesul de cracare la temperaturi înalte a fost studiat de N. D. Zelinski. A. A. Letnii a stabilit, încă în anul 1878, că în cursul acestui proces se formează hidrocarburi aromatice. Lucrările lui N. D. Zelinski, A. N. Nikiforov (brevet înregistrat încă în anul 1895) și ulterior ale lui S. V. Lebedev și A. F. Dobrianski, au dat posibilitatea ca în Rusia, în perioada primului război mondial, să se creeze o industrie a benzenului și a toluenului din țiței.

În perioada primului plan stalinist a fost pus la punct procedeul sovietic de cracare, elaborat de V. G. Șuhov și M. A. Kapeliușnikov.

Începînd din anul 1940, s-au dezvoltat procedeele de cracare catalitică, care au permis creșterea randamentelor de benzină și, ceea ce este deosebit de important, obținerea de benzine de calități superioare celor de cracare termică. În aceeași perioadă, țițeiul a început să fie folosit pe scara largă ca materie primă pentru fabricarea de produse chimice.

Încă din anul 1911, Zelinski, în numeroase lucrări, a arătat posibilitatea dehidrogenării catalitice a ciclohexanului, a omologilor și a derivaților săi. În anul 1918, el a elaborat procedeul cracării catalitice în prezența clorurii de aluminiu. Acest procedeu a fost folosit pentru fabricarea benzinei în perioada războiului civil.

Lucrările ulterioare ale lui N. D. Zelinski (1934), cum și cele ale lui B. A. Kazanski, A. F. Plate, B. L. Moldavski și V. I Karjeva, publicate în anul 1937, au arătat că și hidrocarburile parafinice, în prezența de catalizatori adecvați, se transformă direct în hidrocarburi aromatice. În acest mod au fost descoperite procedee de obținere a hidrocarburilor aromatice din țiței; aceste procedee stau la baza fabricării benzinei aromatizate și a altor materii prime pentru sinteze organice.

Sub îndrumarea lui N. D. Zelinski, s-a elaborat procedeul dehidrogenării catalitice a hidrocarburilor, pentru obținerea butadienei — materie primă pentru sinteza cauciucului.

În Uniunea Sovietică se fac cercetări pentru studierea reacțiilor hidrocarburilor din țiței cu oxigenul, reacții care prezintă o importanță deosebită pentru aprecierea calității țițeiurilor și pentru elaborarea procedeelor de fabricare a carburanților și a uleiurilor de uns, cum și a aldehidelor, a alcoolilor și a acizilor.

În industria chimică se folosesc pe scară largă gazele naturale și gazele de sondă, din care se obțin hidrogen, oxid de carbon, negru de fum, olefine, butadiene, izoparafine, carburanți lichizi sintetici și numeroase alte produse.

În vederea dezvoltării bazei de materii prime pentru fabricarea de carburanți pentru motoare, prezintă interes procedeele de lichefiere a combustibililor solizi; prin hidrogenare în prezența catalizatorilor, la temperaturi și presiuni înalte, combustibilul mineral solid trece într-un amestec de hidrocarburi. Acest amestec poate fi obținut din combustibilul solid și pe altă cale: prin gazificare se obține un amestec de oxid de carbon și hidrogen și din acest amestec se obțin hidrocarburi.

În U.R.S.S. problemele dezvoltării industriei de prelucrare a țițeiului stau tot timpul în centrul atenției Partidului și guvernului. În anul 1920, o comisie specială a Comitetului Central al Partidului, sub președinția lui I. V. Stalin, a elaborat măsuri pentru dezvoltarea și reconstrucția economiei petroliere. În anul 1927 a început construirea cuptoarelor tubulare pentru distilarea țițeiului și a instalațiilor de cracare termică. În decursul planurilor cincinale staliniste a fost creată industria de prelucrare a țițeiului, înzestrată cu cele mai noi instalații, care au permis prelucrarea țițeiului în produse de cea mai bună calitate. A crescut simțitor producția de carburanți și de uleiuri de uns, a crescut considerabil randamentul acestor produse petroliere, s-a îmbunătățit calitatea lor, s-a ameliorat prelucrarea țițeiurilor cu conținut mare în sulf, s-a îmbunătățit pregătirea țițeiurilor pentru prelucrare (deshidratare și desalinare), au fost create instalații sovietice de alchilare, s-a realizat o largă dezvoltare a proceselor catalitice pentru producția de benzină, s-a dezvoltat producția de carburanți sintetici lichizi.

Peste 200 de persoane au fost premiate cu premiul Stalin pentru lucrările lor în domeniul industriei petroliere.

Prin directivele Congresului al XIX-lea al P.C.U.S. s-a prevăzut un ritm foarte viu al dezvoltării viitoare a industriei petroliere și al producției de carburanți sintetici lichizi. În decursul planului cincinal 1951—1955, capacitatea instalațiilor de prelucrare primară a țițeiului se va mări aproximativ

de două ori, iar cea a celor de cracare de 2,7 ori, cu o creștere simultană a randamentelor de produse albe. Noile rafinării de prelucrare a țițeiului trebuie să fie în apropierea centrelor de consum de produse petroliere.

2. PRODUSELE OBȚINUTE LA DISTILAREA ȚIȚEIULUI

Produsele petroliere se împart în carburanți pentru motoare cu ardere internă și în combustibili pentru cazane, care se ard în focare și în cuptoare.

În funcție de tipul motorului căruia sînt destinați, carburanții pentru motoare se împart în carburanți pentru motoare cu explozie, pentru motoare Diesel și pentru motoare cu reacție. *Carburanții* se pot împărți în produse ușoare și în produse grele. Cele ușoare sînt benzinele de aviație și pentru automobile, iar cele grele sînt benzina grea și petrolul pentru tractoare, folosite în special drept carburanți pentru tractoare.

La motoarele Diesel se folosesc carburanți cu temperaturi de fierbere înalte și care se obțin din distilare fracționată a țițeiului, adică motorinele.

Uleiurile de uns se pot împărți *) — după destinația lor — în următoarele grupe: 1) industriale, 2) pentru motoare cu ardere internă, 3) pentru mașini cu abur și 4) speciale. Caracteristicile uleiurilor de uns sînt determinate de compoziția materiei prime și de metodele de prelucrare.

Uleiurile industriale se folosesc la ungerea pieselor care lucrează la temperatura normală sau nu prea ridicată. În funcție de viscozitate, ele se împart în trei grupe: uleiuri ușoare (de ex. uleiul de vaselină), medii (uleiurile pentru mașini și pentru axe) și grele (uleiuri de cilindru).

Uleiurile pentru motoarele cu ardere internă se împart în uleiuri de aviație, de automobile, de tractoare, de Diesel și de motoare. Uleiurile de iarnă, spre deosebire de cele de vară, au o viscozitate mică în condiții standard (la 50 sau la 100 °C).

La ungerea pieselor mașinilor cu abur se folosesc uleiuri cu diferite viscozități, în funcție de natura aburului cu care lucrează mașina (saturat sau supraîncălzit) și de temperatura din cilindrul mașinii. Pentru funcționarea la temperaturi mai joase sînt necesare uleiuri cu viscozitate mai mică.

Uleiurile de uns speciale sînt cele pentru turbine și compresoare.

O mare importanță au, de asemenea, anumite produse petroliere, ca uleiurile de transformatoare, cele de parfumerie și cele medicinale, parafina și bitumurile.

Înainte de a trece la examinarea procedeelor de prelucrare a țițeiului se descriu condițiile impuse celor mai importante produse ale industriei petroliere.

Condițiile pe care trebuie să le îndeplinească carburanții

Procedeele de prelucrare a țițeiului se apreciază astăzi în primul rînd din punctul de vedere al caracteristicilor carburantului obținut.

Carburanții trebuie să aibă o putere calorifică mare, deoarece consumul specific de combustibil este invers proporțional cu puterea sa calorifică. Această calitate are o deosebită importanță în aviație. Benzina de aviație are o mare putere calorifică, circa 11 000 kcal/kg; izoparafinele folosite ca

*) Clasificarea uleiurilor minerale, în țara noastră, este indicată în STAS 871-50.

adaosuri la benzinele superioare de aviație au circa 11 300 kcal/kg. Din acest punct de vedere, substanțele organice cu oxigen sînt mult inferioare hidrocarburilor. De exemplu, puterea calorifică a eterului izopropilic, folosit uneori în calitate de adaos la benzina de aviație, are o putere calorifică de 9 400 kcal/kg.

În funcție de compoziția carburantului, care se prezintă sub forma de amestec al unui mare număr de substanțe, distilarea are loc într-un anumit interval de temperatură. Capacitatea de vaporizare a benzinei se apreciază după punctul inițial de distilare și după temperaturile la care distilă 10, 50, 90 și 97,5% din carburant, ca și prin tensiunea vaporilor, care se determină în condiții standard. Benzinele de aviație distilă (97,5%) între 40 și 180 °C; tensiunea vaporilor nu depășește 360 mm col. Hg.

Pentru exemplificare, se dau caracteristicile unei benzine de aviație:

		Temperatura, °C
Punct inițial de distilare	minimum	40
Distilă 10%	la maximum	88
Distilă 50%	la maximum	105
Distilă 90%	la maximum	145
Distilă 97,5%	la maximum	180

Benzina care îndeplinește condițiile standardului conține o cantitate mai mare de substanțe volatile, cu alte cuvinte, motorul poate să demareze și să funcționeze și la temperaturi joase, benzina vaporizîndu-se complet în cilindrii motorului în timpul funcționării lui, ceea ce asigură o funcționare stabilă a acestuia. Carburantul a cărui primă fracțiune de 10% distilă la o temperatură joasă tinde să formeze dopuri de gaze în sistemul de alimentare a motorului. Arderea unui carburant a cărui fracțiune de 90% distilă la o temperatură ridicată duce la fluidizarea uleiului de uns și la intensificarea formării de zgură.

Căldura latentă de vaporizare a carburanților pentru motoare cu explozie variază în limite nu prea mari: între 70 și 80 kcal/kg. Punctul de congelare al benzinelor este de minimum —60 °C, adeseori chiar sub —100 °C.

Carburanții pentru motoare cu explozie trebuie să fie liberi de sulf, de compuși cu sulf, de acizi organici și de alte substanțe, care pot să provoace coroziunea metalelor folosite la construcția motoarelor.

De asemenea, carburanții trebuie să fie lipsiți de gume și de combinații ușor oxidabile, sau care se polimerizează ușor cu formare de gume, deoarece acestea dau naștere zgurii pe cilindrii motorului. Pentru a inhiba tendința de formare a gumelor la benzinele de cracare, ce conțin substanțe care au tendința de a se oxida și polimeriza (de ex. hidrocarburi nesaturate), li se adaugă inhibitori (antioxidanți).

Tendința de oxidare a benzinelor și de formare de gume, la depozitare îndelungată, este caracterizată prin „perioada de inducție", care se determină prin măsurarea timpului în decursul căruia benzina supusă încercării, aflată într-un aparat închis, în mediu de oxigen, la presiunea de 7 kg/cm² și la temperatura de 100 °C, în mod practic nu se oxidează. Ca sfîrșit al perioadei de inducție se ia începutul scăderii presiunii în aparat; de exemplu, benzina de automobile marca A 70 este caracterizată printr-o perioadă de inducție de minimum 240 min.

Proprietățile antidetonante ale carburanților pentru motoare cu explozie. În prezent, cea mai importantă caracteristică a carburanților utilizați în motoarele cu carburator este *rezistența la detonație.*

Randamentul termic al motorului crește cu mărirea raportului de compresiune *), iar

*) Raportul de compresiune este raportul dintre volumul total al cilindrului și volumul spațiului de compresiune.

puterea motorului crește cu mărirea admisiei *). Totuși, la creșterea raportului de compresiune, ca și la creșterea admisiei peste anumite limite, motorul nu mai funcționează normal, ca urmare a arderii cu detonație a carburantului. In timpul arderii cu detonație, flacăra se propagă cu o viteză de circa 2 000 m/s, ceea ce depășește de circa 100 ori viteza de propagare a flăcării în cazul arderii normale. Arderea cu detonație se observă după aprinderea amestecului de către bujie, către sfîrșitul arderii amestecului încărcat.

Detonația este un fenomen foarte dăunător, deoarece reduce puterea motorului, provoacă supraîncălzirea pieselor sale și intensificarea uzurii. Una dintre indicațiile că arderea este detonantă este bătaia bruscă în cilindri, provocată de loviturile undei detonante.

Conform teoriei academicianului A. N. Bah, după care oxidarea substanțelor organice trece prin faza formării de produse intermediare — peroxizi alchilici — trecerea de la arderea normală a carburantului la cea cu detonație are loc atunci cînd conținutul în peroxizi alchilici al amestecului carburantului atinge valoarea critică.

In funcție de compoziția lor chimică, carburanții se caracterizează prin diferite stabilități la detonație. Această proprietate a carburanților se exprimă prin cifra octanică.

Cifra octanică este egală cu conținutul (procentual, în volume) de izooctan (2,2,4-trimetil-pentan) al amestecului etalon de izooctan și heptan normal, echivalent, în ceea ce privește proprietățile antidetonante, cu carburantul respectiv, compararea carburanților avînd loc în condițiile fixate prin standard. Cifra octanică a izooctanului se ia egală cu 100, iar aceea a heptanului normal, cu 0 (zero). Cifra octanică se determină încercînd carburantul într-un motor standard cu un singur cilindru în patru timpi, cu grad de compresiune variabil. La încercare, gradul de compresiune se mărește pînă la apariția detonației.

Relația dintre cifra octanică a carburantului și raportul de compresiune admisibil este caracterizată aproximativ prin datele următoare:

Cifra octanică	56—70	70—80	80—85	peste 85
Raport de compresiune admisibil	5,0—5,4	5,4—6,0	6,0—6,5	6,5—7,3

Proprietățile antidetonante ale hidrocarburilor scad pe măsura creșterii greutății lor moleculare (lungimea catenei parafinice).

Hidrocarburile parafinice normale au următoarele cifre octanice:

	Cifra octanică		Cifra octanică
Metan	110	Pentan	61
Etan	104	Hexan	25
Propan	100	Heptan	0
Butan	92		

Izoparafinele au cifre octanice mai mari decît parafinele normale. Cifra octanică depinde de numărul și de poziția grupelor metilen în molecula hidrocarburilor. Mai jos se dau valorile cifrelor octanice ale cîtorva izoparafine.

	Cifra octanică		Cifra octanică
Izobutan	99	2,3-dimetil-pentan	89
Izopentan	93	2,2,4-trimetil-pentan (izooctan)	100
2,2-dimetil-pentan	93	2,3,4-trimetil-pentan	96

Rezistența la detonație a olefinelor — cu excepția etilenei și a propilenei — este mai mare decît a parafinelor normale. Cu cît dubla legătură este mai

*) Admisie este introducerea sub presiune a amestecului carburant, sau a aerului, în cilindrul motorului, pentru mărirea cantității de amestec carburant. Acest lucru permite menținerea puterii motorului la altitudine.

apropiată de centrul moleculei, cu atît vor fi mai mari proprietățile antidetonante ale hidrocarburii olefinice:

	Cifra octanică
2-hexilenă	78
1-octilenă	44
2-octilenă	74
4-octilenă	100

În ce privește proprietățile antidetonante, hidrocarburile naftenice ocupă o poziție intermediară între hidrocarburile parafinice normale și cele izoparafinice cu același număr de atomi de carbon. De exemplu, cifra octanică a ciclohexanului este de 77, a metil-ciclohexanului, de 71.

Hidrocarburile aromatice se caracterizează prin proprietăți antidetonante superioare. Benzenul are cifra octanică egală cu 108, toluenul — cu 104 și etil-benzenul — cu 98.

În limitele aceleiași clase de compuși, rezistența la detonație apare ca o proprietate aditivă.

În funcție de conținutul în hidrocarburi dintr-o clasă sau alta și de structura lor, cifra octanică a benzinelor de distilare primară variază în limite largi, de la 66 la 80 (benzina din țiței ușor de Balahansk, care conține 69% hidrocarburi naftenice, 30% parafinice și 1% aromatice, are cifra octanică 76). Cifra octanică a benzinelor care se obțin prin cracare termică este cuprinsă în limitele de la 60 pînă la 75. Benzinele de cracare catalitică au o cifră octanică apropiată de 80.

Benzinele de aviație cu cifră octanică mare sînt, în mare parte, amestecuri de benzine de distilare primară, sau de benzine de cracare catalitică, cu produse sintetice, în special cu izoparafine. În acest amestec se adaugă etil fluid în cantitate de circa 3 ml/kg (v. mai jos). Pentru motoarele cu admisie se cer amestecuri de izoparafine și hidrocarburi aromatice.

Drept caracteristică a proprietăților antidetonante a carburanților pentru avioane s-a introdus un indice de calitate anumită *„sortul benzinei"*, care se determină cu ajutorul unui motor de laborator cu un singur cilindru, la compresiune constantă, însă cu admisie variabilă. Admisia se mărește, pînă cînd carburantul începe să detoneze. Puterea maximă a motorului care lucrează cu izooctan se consideră drept 100.

Sortul benzinei se scrie sub formă de fracție (de ex. B-115/145): numărătorul indică „sortul" amestecului sărac (cifra octanică a benzinei ca atare), iar numitorul — cel al unui amestec bogat (cifra octanică a benzinei etilate). Dacă cifra octanică a benzinei este mai joasă decît 100, atunci se scrie, de ex. B — 95/130, ceea ce înseamnă că benzina ca atare are o cifră octanică egală cu 95, iar „sortul" amestecului bogat — 130.

În U.R.S.S., petrolul folosit pentru tractoare trebuie să aibă o cifră octanică de minimum 40, iar ligroina pentru tractoare are o cifră de minimum 54. Proprietățile antidetonante ale petrolului cresc prin injectarea în amestec a unei mici cantități de apă.

Antidetonanții. Proprietățile antidetonante ale carburantului cresc simțitor prin adăugarea unor cantități mici de antidetonanți. Ca antidetonant se folosește, în mod practic, plumb tetraetil $Pb(C_2H_5)_4$. Acesta este un lichid incolor, foarte toxic; fierbe, cu descompunere parțială, la 200 °C, este ușor solubil în hidrocarburi și inflamabil. Pentru a evita depunerea plumbului și a oxizilor săi pe piesele motorului, plumb tetraetilul se folosește în amestec cu alte substanțe, a căror prezență în camera de combustie duce la formarea de halogenuri gazoase, volatile, ale plumbului, care sînt eliminate împreună cu gazele de ardere. Plumb tretraetilul se amestecă, de exemplu, cu bromura de etil și monoclor-naftalina; acest amestec se numește etil fluid.

Capacitatea benzinelor de a-și îmbunătăți proprietățile antidetonante prin adăugare de etil fluid se numește, susceptibilitate la etilare și depinde de compoziția carburantului. Hidrocarburile parafinice au o susceptibilitate mare; amestecurile de hidrocarburi nesaturate sînt din contra, puțin sensibile la adăugarea de antidetonant. Etil fluidul se adaugă benzinelor în cantități de maximum 3—4 ml la 1 kg de carburant.

Variația cifrei octanice a benzinei în funcție de cantitatea de etil fluid adăugat se poate vedea din exemplul următor:

	Cifra octanică
Fără adaos	74
Cu adaos de etil fluid	
1 ml	84
2 ml	88
3 ml	91
4 ml	92

Condițiile pe care trebuie să le îndeplinească combustibilul pentru motoare Diesel

Pentru motoarele rapide cu o turație mai mare decît 1 000 rot/min se cer combustibili ușori (care distilă în limitele 200...350 °C); pentru motoarele cu viteză mică se folosesc combustibili de tip greu, pînă la păcură.

La motoarele Diesel, amestecul combustibil se formează în cilindru și se autoaprinde. Autoaprinderea are loc la sfîrșitul perioadei de inducție (intervalul dintre momentul admisiei combustibilului în cilindru și momentul autoaprinderii). Combustibilul, care se autoaprinde, arde încet și presiunea în cilindru se ridică treptat. Totuși, în condiții necorespunzătoare de ardere și la o compoziție necorespunzătoare a carburantului, este posibilă arderea instantanee, ca urmare a autoaprinderii, cu formarea unei unde explozive care are o viteză foarte mare și care dă naștere la bătăi în motorul Diesel, putînd produce chiar distrugerea pieselor acestuia. Fenomenul se explică, în general, prin perioada de inducție excesiv de lungă, care întîrzie autoaprinderea.

Perioada de inducție scade cu mărirea gradului de compresiune, cu ridicarea temperaturii și a presiunii aerului aspirat în cilindru, cum și cu ridicarea temperaturii pereților cilindrului, în locurile unde izbește jetul de combustibil. Totuși, importanța hotărîtoare o are compoziția combustibilului. Hidrocarburile parafinice cu structură normală și cu catenă lungă au o perioadă de inducție mai mică. Combustibilul cu un conținut bogat în hidrocarburi aromatice cu catene laterale scurte are o temperatură de autoaprindere foarte înaltă și o perioadă de inducție mare. Hidrocarburile naftenice și aromatice cu catenă parafinică lungă sînt, dimpotrivă, caracterizate printr-o perioadă de inducție scurtă și au, astfel, o viteză de ardere normală. Din această cauză, condițiile de apariție a bătăilor în motoarele Diesel sînt opuse acelora care provoacă detonația în motoarele cu aprindere de la bujie.

Aprecierea combustibililor pentru motoare Diesel se face prin compararea arderii combustibilului dat, față de amestecuri etalon. Ca substanțe etalon se folosesc cetanul și α-metil-naftalina. Indicele de calitate al combustibilului este *cifra cetanică*, egală cu conținutul în cetan (în %), în amestecul obținut din ambele substanțe etalon, echivalent, în ceea ce privește proprietatea de autoaprindere, cu combustibilul încercat. Cifra cetanică a combustibililor Diesel se determină cu un motor standard.

Variația cifrei cetanice în funcție de compoziția combustibilului poate fi ilustrată prin următoarele exemple: combustibilul care conține 51% hidro-

carburi aromatice, 8% naftenice și 41% parafinice, are cifra cetanică 25; combustibilul parafinos care conține 12% hidrocarburi aromatice, 13% naftenice și 75% parafinice, are cifra cetanică 63.

Pentru motoarele rapide se cere un combustibil cu cifra cetanică mai mare decît 40—50.

Adaosul de cantități mici de substanțe, de exemplu peroxid de acetil, mărește simțitor cifra cetanică.

Condițiile pe care trebuie să le îndeplinească uleiurile de uns

Rolul principal al uleiurilor de uns este acela de a reduce frecarea pieselor în mișcare și uzura lor. La folosirea uleiurilor, frecarea suprafețelor metalice în contact este înlocuită prin frecarea internă a straturilor de ulei. Uleiurile de uns sînt alcătuite din hidrocarburi parafinice, naftenice și aromatice și din substanțe asfalto-rășinoase (combinații policiclice care conțin sulf și azot). Proprietățile uleiurilor depind de compoziția lor.

Viscozitatea uleiurilor trebuie să fie suficient de mare, pentru ca în decursul întregii perioade de funcționare a mașinii să se mențină condițiile de frecare între straturile de lichid. Pentru motoarele care funcționează într-un interval larg de temperatură se cer uleiuri a căror viscozitate se modifică, relativ, în mică măsură, la variația temperaturii. Deoarece viscozitatea uleiurilor crește la ridicarea presiunii, la motoarele în care presiunea atinge sute de atmosfere se poate compensa reducerea viscozității, la ridicarea temperaturii, prin creșterea viscozității, la ridicarea presiunii.

Dintre toate hidrocarburile, cea mai mică viscozitate o au cele parafinice. Viscozitatea mare a uleiurilor este determinată de conținutul în hidrocarburi naftenice și aromatice și, în special, de cel în hidrocarburi naftenice policiclice și nafteno-aromatice. Valorile viscozității hidrocarburilor ciclice depind de numărul de cicluri în molecula de hidrocarbură și de lungimea catenelor laterale. La uleiuri, o dată cu creșterea conținutului în hidrocarburi policiclice cu catene laterale scurte, se înrăutățesc caracteristicile de viscozitate ale acestora în funcție de temperatură. Pentru îmbunătățirea acestor caracteristici se folosesc diferiți aditivi.

În condițiile de lucru, uleiul trebuie să fie stabil în primul rînd față de oxigen, deoarece transformarea hidrocarburilor în combinații cu oxigen duce la depunerea de zguri pe piesele unse și în conductele de ulei. În unele cazuri, de exemplu la compresoarele cu aer, zgura de pe cilindru poate să provoace explozia compresorului. Conform cercetărilor lui N. I. Cernojukov și S. E. Krein, uleiurile stabile față de oxigen sînt acelea care conțin hidrocarburi naftenice și aromatice cu un număr mic de cicluri în moleculă și cu catene laterale alifatice lungi. Stabilitatea uleiurilor este determinată în mare măsură de conținutul acestora în antioxidanți naturali — de exemplu unele substanțe rășinoase. Extracția completă a acestor substanțe, la rafinarea uleiurilor, reduce simțitor stabilitatea acestora.

Oxidarea uleiurilor este accelerată de prezența unor catalizatori, de exemplu a oțelului și a cuprului.

Produsele principale de oxidare a uleiurilor sînt acizii, dintre care, cei cu greutatea moleculară mică, corodează puternic metalele. Sărurile acizilor organici, care se formează, se depun sub formă de nămol, oxiacizii formează sedimente lipicioase, iar pe suprafețele fierbinți zgura formează pelicule de lac. La formarea sedimentelor ia parte, de asemenea, și carburantul.

Pentru prevenirea oxidării uleiurilor de uns s-a propus adăugarea de diferiți antioxidanți, de exemplu amino-fenoli. Formarea de depuneri, sub formă de lac, pe pistonul motorului, poate fi împiedicată prin adăugarea unui aditiv, printre care se numără alchil-fenolații de bariu, sărurile acizilor naftenici și ale acizilor sulfonici și o serie de combinații organice ale fosforului.

Un foarte mare interes prezintă aditivii anticorozivi, de exemplu combinațiile fosforului care pasivizează suprafața metalică și prin aceasta împiedică atît coroziunea, cît și accelerarea catalitică a reacțiilor de oxidare a uleiurilor.

În funcție de condițiile de folosire, uleiul trebuie să aibă anumite puncte de inflamabilitate și de congelare. Punctul ridicat de congelare al uleiului se explică prin prezența parafinelor cu punct ridicat de congelare. Pierderea fluidității uleiului la temperaturi joase depinde, de asemenea, de creșterea viscozității la scăderea temperaturii.

La presiuni înalte și la o viteză redusă de alunecare a pieselor, uleiul este deplasat treptat și suprafețele în frecare rămîn despărțite numai printr-o peliculă fină de ulei. În aceste condiții, coeficientul de frecare depinde numai în mică măsură de viscozitatea uleiului și este determinat de proprietatea care a căpătat denumirea de onctuozitate. Onctuozitatea uleiului se caracterizează prin puterea de adeziune a uleiului la metal. Ea este determinată de prezența în ulei a moleculelor polare, de exemplu a substanțelor cu oxigen. Datorită orientării acestor molecule, pe suprafața metalului se formează o peliculă fină, rezistentă.

Onctuozitatea uleiului poate fi îmbunătățită cu ajutorul aditivilor, cum sînt substanțele care se caracterizează printr-o înaltă polaritate, de exemplu combinațiile aromatice clorurate.

3. PROCEDEELE PRINCIPALE ȘI APARATURA PENTRU PRELUCRAREA ȚIȚEIULUI

Pentru prelucrarea țițeiului, în prezent se folosesc diferite procedee fizice și chimice, iar valoarea procedeelor chimice în decursul ultimilor 10 ani a crescut într-atît, încît prelucrarea țițeiului poate fi privită ca o industrie chimică.

Prelucrarea țițeiului cuprinde următoarele operații principale:

1. Pregătirea țițeiului pentru distilare, care cuprinde purificarea sa de nisip și alte impurități solide, de apă și de săruri solubile în apă.
2. Distilarea fracționată a țițeiului, cu obținerea distilatelor și a păcurii.
3. Distilarea fracționată a păcurii.
4. Cracarea termică sau catalitică a distilatelor și a păcurii, al cărei scop principal este obținerea benzinei.
5. Sinteza benzinelor cu cifră octanică mare.
6. Rafinarea produselor petroliere prin procedee chimice și fizico-chimice.

La prelucrarea gazelor de sondă și a gazelor care se formează la cracare se obțin gazolină (un amestec de hidrocarburi ușoare care se adaugă la benzină pentru a-i mări volatilitatea) și materii prime necesare sintezelor organice, printre care și cele necesare sintezei benzinelor cu cifră octanică mare.

La prelucrarea țițeiului, trebuie menționate două procese de bază: încălzirea țițeiului și a produselor petroliere pînă la o temperatură relativ înaltă (cu

sau fără descompunere) și separarea amestecului de vapori. Corespunzător acestor procedee, aparatele principale în rafinăriile moderne de prelucrare a țițeiului sînt cuptoarele tubulare și coloanele de rectificare, cum și aparatele de schimb de căldură, pentru utilizarea căldurii produselor obținute.

Cuptoarele tubulare

Cuptoarele tubulare sînt aparate cu funcționare continuă, în care, prin țevile încălzite din exterior, circulă lichidul supus încălzirii. Cuptoarele servesc fie numai pentru încălzirea lichidului cînd are loc vaporizarea lui parțială sau totală, fie, în același timp, și pentru conducerea reacțiilor la temperaturi înalte. Cuptoarele tubulare s-au dovedit a fi cel mai adecvat tip de aparate pentru procesele de prelucrare la temperaturi înalte a țițeiului și a fracțiunilor grele, printre altele și a acelor procese, ca de exemplu hidrogenarea distructivă a combustibilului la presiuni înalte.

Cuptoarele tubulare se folosesc în industria petrolieră de circa 40 de ani, iar în acest timp construcția lor s-a modificat și s-a perfecționat de multe ori.

Datorită cantităților masive ale producției moderne și a marei varietăți a proceselor realizate în cuptoare, cu folosirea temperaturilor și a presiunilor înalte, o importanță deosebit de mare are capacitatea de producție și randamentul cuptorului. Construcția cuptoarelor trebuie să asigure desfășurarea minimă a proceselor nedorite: descompunerea țițeiului în timpul distilării și cocsificarea produselor petroliere în timpul cracării.

În cuptoarele tubulare, căldura este transmisă prin radiație și convecție, iar rolul principal în transmiterea căldurii, în cuptoarele moderne, îl are radiația gazelor de ardere fierbinți și a particulelor de cărbune care se formează în procesul de ardere. Încălzirea produselor, în țevile instalate în focar, are loc aproape exclusiv prin radiație.

Dezvoltarea maximă a suprafeței radiante permite să se micșoreze suprafața totală de încălzire și să se reducă temperatura gazelor care părăsesc focarul. Gazele de ardere, care părăsesc focarul cu o temperatură destul de înaltă se folosesc pentru încălzirea prin convecție a produsului, în secțiunile de convecție ale cuptorului. Respectînd trecerea în contracurent a gazelor de ardere și a produsului supus încălzirii, se obține un randament satisfăcător al cuptorului. Dacă, totuși, temperatura materiei prime, la intrarea în cuptor, este atît de înaltă încît nu este posibilă folosirea completă a căldurii gazelor de ardere, cuptorul este înzestrat cu un preîncălzitor de aer sau cu un recuperator, în care se folosește căldura gazelor de ardere.

În cuptoarele care deservesc instalațiile de cracare se plasează, de asemenea, secțiunile de reacție. La instalațiile moderne de cracare se preferă ca reacția să aibă loc într-un aparat înzestrat cu un sistem independent de încălzire, ceea ce permite să se regleze cu o mai mare precizie condițiile de temperatură ale procesului.

Produsul care urmează a fi încălzit este trecut prin țevi cu o viteză mare, deoarece, o dată cu mărirea vitezei curentului, se micșorează durata menținerii produsului în cuptor, se mărește coeficientul de transmitere a căldurii de la produs către țeavă, micșorîndu-se pericolul de supraîncălzire a produsului. Viteza inițială a produsului este de 3 m/s. Limita superioară a vitezei depinde de pierderea de presiune admisă.

Pentru încălzirea cuptoarelor se folosesc combustibili lichizi sau gazoși. Pentru arderea combustibilului lichid se folosesc injectoare cu pulverizarea combustibilului cu ajutorul aerului sau al aburului. Pentru menținerea unei temperaturi uniforme, se instalează un număr mare de arzătoare de gaze, sau de injectoare, de dimensiuni mici. Transmiterea căldurii în secțiunile de radiație depinde de temperatura produselor de ardere, care este cu atît mai înaltă cu cît combustibilul este ars cu un exces mai mic de aer.

Carcasa cuptorului se confecționează din grinzi de oțel; ea nu este supusă acțiunii temperaturilor înalte, ci susține numai zidăria cuptorului și țevile. Zidăria trebuie să fie etanșă, rezistentă la temperaturi înalte și să aibe conductibilitate termică mică. Pentru zidăria cuptorului, în prezent se folosesc blocuri fasonate, din materiale izolante, refractare, cu greutatea specifică mică, care nu necesită folosirea de lianți. Pe dinafară, se acoperă cu zidărie de cărămidă obișnuită; uneori, zidăria este acoperită cu o carcasă metalică; grosimea pereților zidăriei este de circa 250 mm.

În cuptoarele de cărămidă, de tip vechi, grosimea pereților atingea 700 mm. Prin confecționarea pereților din beton refractar, izolant, grosimea acestora poate fi micșorată la 125 mm.

Serpentina se compune din țevi trase, cu lungimea de 6 pînă la 18 m și cu diametrul cuprins între 60 și 150 mm. Țevile se unesc între ele cu ajutorul unor cutii de oțel cu orificii, în care se mandrinează țevile. În secțiunile de convecție se instalează țevi din oțel carbon, iar în secțiunile de radiație, țevi din oțel aliat, de exemplu cu crom și cu molibden (4—6% crom și 0,45—0,65% molibden). Țevile din astfel de oțel au o durată de serviciu pînă la 10 ani. Ele se fixează în plăci tubulare, confecționate din oțel sau fontă.

În fig. 56 este reprezentat cuptorul instalației de cracare. Dimensiunile cuptorului (rotunjite) sînt următoarele: lungimea 10 m, lățimea 8 m, înălțimea 7 m. În partea anterioară a cuptorului este instalat ecranul frontal *1*, alcătuit din 12 țevi. Sub tavanul cuptorului este instalat un ecran *2*, alcătuit

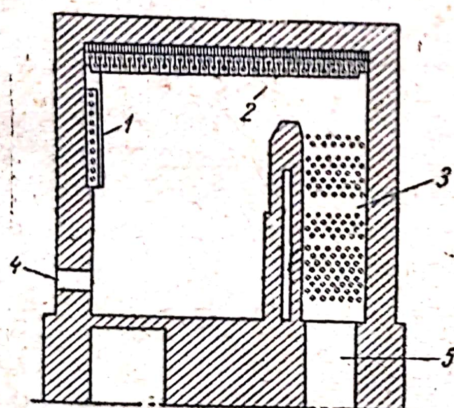


Fig. 56. Cuptorul instalației de cracare cu secțiune de reacție: *1* — ecran frontal; *2* — ecran de sub tavan; *3* — secțiune de convecție; *4* — deschidere pentru injectoare; *5* — canale de fum

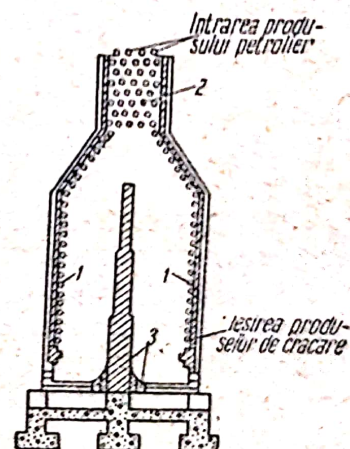


Fig. 57. Secțiune prin cuptorul vertical de cracare: *1* — ecrane laterale de perete; *2* — secțiune de convecție; *3* — arzătoare

din două rînduri, compus din 70 țevi. În secțiunea de convecție *3* sînt instalate 20 de rînduri de țevi, cîte opt în fiecare rînd. Cele opt rînduri de jos formează preîncălzitorul inferior, deasupra căruia se află secțiunea de reacție, din 10 rînduri, iar deasupra ei două rînduri de țevi formează preîncălzitorul superior. Materia primă, introdusă în preîncălzitorul inferior, trece consecutiv prin preîncălzitorul superior, prin rîndul inferior de țevi ale ecranului de sub tavan, prin ecranul frontal, prin rîndul superior de țevi al ecranului de sub tavan și prin secțiunea de reacție.

Cuptorul este înzestrat cu arzătoare de gaz și cu injectoare de păcură (ultimele se folosesc, de obicei, la punerea în funcțiune a cuptorului). Gazele de ardere din camera focarului sînt introduse în secțiunea de convecție, în care ele circulă de sus în jos. Aerul se încălzește în schimbătoarele de căldură pe seama căldurii gazelor de ardere evacuate din cuptor.

Un dezavantaj al cuptorului îl constituie suprafața mică de radiație. În afară de aceasta, al doilea rînd al ecranului lucrează în mod neeficace.

În fig. 57 este reprezentată schematic o secțiune transversală printr-un cuptor mai rațional. Acesta este un cuptor vertical, cu două focare și cu două ecrane laterale de perete *1*. Secțiunea de convecție *2* este dispusă în partea superioară a cuptorului. Arzătoarele *3* sînt dispuse la baza peretelui central, iar gazele de ardere se evacuează din cuptor pe sus.

Se construiesc cuptoare cu patru și chiar cu mai multe focare. În caz de nevoie, în cuptoare se instalează cîteva serpentine, fiecare destinată pentru curenți separați de lichid.

Cuptorul trebuie oprit periodic pentru curățire. Curățirea țevilor din cuptoarele instalațiilor de cracare este foarte dificilă, deoarece în aceste țevi se depune o cantitate mare de cocs.

Cocsul se îndepărtează de obicei prin metode mecanice, de exemplu cu ajutorul unor ciocane speciale. În ultimul timp a căpătat răspîndire largă o metodă mai perfecționată de curățire, care constă în trecerea prin serpentină a unui amestec de abur și aer, în astfel de condiții, încît cocsul este în parte oxidat, în parte fărîmițat, fiind astfel antrenat de curentul de gaze. Metoda de curățire cu abur și aer necesită un consum mult mai mic de muncă și de timp decît metodele mecanice. Totuși, la folosirea sa se observă adeseori distrugerea etanșeității îmbinărilor. Această dificultate poate fi înlăturată prin alegerea unui regim adecvat de curățare, sau, mai radical, prin modificarea construcției serpentinelor.

Coloanele

Restul aparaturii rafinăriilor de petrol nu se deosebește esențial de aparatura specifică industriei chimice. Dacă este necesară separarea amestecului de vapori într-o serie de fracțiuni, se folosesc coloane de rectificare compuse, care constau din cîteva coloane simple, montate una deasupra alteia. Într-o coloană simplă, amestecul se separă în două produse: vaporii, obținuți în partea superioară a coloanei, și reziduul, cules în partea inferioară a ei. Amestecul care trebuie separat este introdus în partea inferioară a coloanei, iar cel de spălare pe sus. Într-o coloană compusă, amestecul supus separării se introduce, de asemenea, în partea inferioară a coloanei, iar lichidul de răcire este introdus prin partea superioară. Fracțiunile se culeg la partea inferioară a fiecărei coloane, iar prin talerul ei superior curge lichidul de răcire, care se găsește în coloana de deasupra ei.

În industria de prelucrare a țițeiului se folosesc în cea mai mare parte coloane cu talere. Într-o coloană compusă de separare a produselor petroliere sînt montate circa 30 de talere. Coloana și părțile componente se confecționează din oțel.

Folosirea oțelului aliat nu numai că mărește durata de serviciu a coloanelor, dar permite, de asemenea, mărirea capacității lor de producție, datorită micșorării greutății și a dimensiunilor pieselor. Pentru protecția pereților coloanelor și a celorlalte piese confecționate din oțel carbon, contra coroziunii, se recurge la căptușirea lor cu oțel inoxidabil, la cromare, la acoperirea cu ciment de diabaz (două părți diabaz concasat și o parte ciment).

Pentru schimbul de căldură între materia primă și produse se folosesc, de obicei, schimbătoare de căldură tubulare, formate din țevi trase. De obicei, prin țevi circulă materialul încălzit, iar prin spațiul intertubular, materialul răcit. În general se aplică regula ca printre țevi să circule acel material care lasă cel mai bogat sediment, deoarece, astfel, curățirea aparatelor este simplificată.

4. DISTILAREA ȚIȚEIULUI

Pregătirea țițeiului pentru distilare

Țițeiul iese din sondă împreună cu gazele de sondă (care se separă din soluție o dată cu scăderea presiunii), cum și cu apă (în care sînt dizolvate diferite săruri) și cu particule solide de nisip și argilă. Gazele de sondă fiind un produs valoros, trebuie captate cît mai complet. Țițeiul trebuie supus deshidratării, deoarece apa care ar pătrunde în aparatele de distilare ar contribui la scăderea capacității de producție a instalației, la mărirea consumului de căldură și de apă de răcire, îngreuind în același timp și procesul de rectificare. Sărurile, argila și nisipul înfundă aparatura, împiedicînd transmiterea căldurii. Este deosebit de important să se îndepărteze unele săruri, cum sînt clorura de magneziu și clorura de calciu, care se hidratează, cu formare de acid clorhidric ce produce coroziunea puternică a aparaturii.

Țițeiul trece din conducte în separatoare de gaze, unde se separă de gazele de sondă, care se pompează în rezervoare de gaze. Țițeiul iese din separatoarele de gaze și trece în rezervoare de decantare. Aici se depun nisipul și celelalte suspensii solide și se separă apa; ele, avînd greutate specifică mai mare, se adună în partea inferioară a decantorului. Pentru evitarea pierderilor de hidrocarburi ușoare, rezervoarele de decantare sînt închise ermetic. Din ele, țițeiul trece în rezervoare de depozitare.

Pentru a evita pierderile de hidrocarburi ușoare la transport și depozitare, țițeiul se supune, uneori, unei desbenzinări parțiale, la locul de extracție, prin încălzire la circa 120 °C, separarea completă a benzinei avînd loc în coloana de rectificare.

Separarea apei din țiței este legată de dificultăți, deoarece apa formează, adeseori, emulsii stabile cu țițeiul. Formarea de emulsii este favorizată pe de o parte de amestecarea puternică a apei și a țițeiului în drumul lichidului din stratul de țiței spre suprafață și spre rezervoare, iar pe de altă parte de prezența în țiței a sărurilor acizilor naftenici, a rășinilor, a particulelor fine de argilă, a nisipului și a celorlalte substanțe, care joacă rolul de emulgatori.

Ruperea emulsiilor se realizează prin diferite procedee. Emulsiile puțin stabile se rup încălzind țițeiul la circa 140 °C, sub presiune; descompunerea emulsiei are loc ca urmare a scăderii viscozității, a apariției curenților de convecție și a distrugerii peliculelor de separare. Uneori, încălzirea emulsiilor de țiței are loc o dată cu distilarea țițeiului. Emulsiile stabile pot fi rupte prin centrifugare; sub acțiunea forței centrifuge, apa este aruncată spre periferie. Totuși, acest procedeu este costisitor și nu a obținut răspîndire în industria petrolieră.

Pentru ruperea emulsiilor, în mod obișnuit se folosesc procedee termochimice și electrice. Procedeul termochimic constă în încălzirea țițeiului cu desemulsionanți, care dizolvă peliculele separatoare sau coagulează substanțele care intră în compoziția acestora și le deplasează de la suprafața de separare a fazelor. Fenolul, de exemplu, adăugat în cantitate de 0,01 %, la 100 °C descompune cele mai stabile emulsii. Pentru desemulsionare, se folo-

sesc, de asemenea, „contact negru neutralizat“ *), săruri ale acizilor naftenici, uleiuri sulfonate. Cel mai accesibil, dar nu totdeauna eficace, este contactul negru, care se adaugă în cantitate de circa 0,5% în emulsia încălzită la 80 °C.

Cel mai bun procedeu de separare a apei și de îndepărtare a sărurilor este cel electric. Emulsia, în prealabil încălzită, este trecută într-un deshidrator electric, aparat în care este creat un cîmp electric alternativ, de înaltă tensiune. Picăturile de apă, încărcate negativ, sînt atrase către polul pozitiv, se deformează se ciocnesc între ele și, ca urmare a distrugerii peliculelor de separare, se unesc în picături mari, care se depun sub acțiunea gravitației. Apa, care conține în soluție săruri, este evacuată continuu din aparat. Pentru îndepărtarea cît mai completă a sării din țiței, acesta se amestecă, în prealabil, cu apă caldă.

După purificarea termochimică și electrică, în țiței rămîn numai urme de apă și o cantitate de sare de maximum 60 mg/l.

Procedeele de distilare a țițeiului

Distilarea are ca scop separarea țițeiului în fracțiuni limitate de anumite puncte de fierbere. Pentru distilare se aleg astfel de condiții, încît să nu se producă de loc, sau aproape de loc, procese de descompunere. Tot prin distilare se separă și produsele lichide obținute prin cracare.

Separarea țițeiului în fracțiuni se poate face prin două metode diferite. Înainte, țițeiul se încălzea în cazane, evacuind vaporii continuu, pe măsură ce se degajau. Pe măsura sărăcirii țițeiului, supus distilării, în produse cu puncte de fierbere mai joase, punctul de fierbere al reziduului se ridica, iar punctul final de distilare al reziduului atingea 400 °C. La această temperatură, reacțiile de descompunere se produc într-o măsură foarte mare. Vaporii intrau în deflegmator, unde se condensa o parte din componenții cu punct ridicat de fierbere, care se reîntorcea în cazan. Apoi, vaporii intrau într-un condensator răcit cu apă, din care se culegeau fracțiunile consecutive. La sfîrșitul distilării, în cazan rămînea păcura. Procesul de distilare în cazan este periodic, greu de reglat și legat de un mare consum de căldură; separarea fracțiunilor nu este netă, iar randamentele de produse sînt mici.

Procesul poate fi realizat continuu, într-o baterie de cazane, cu culegerea fracțiunilor din fiecare cazan în parte. Pentru o separare netă a fracțiunilor, este necesară rectificarea vaporilor. Astfel de agregate termice sînt voluminoase, procesele sînt greu de reglat, iar consumul de căldură este mare.

Mult mai perfecționat este *procedeul vaporizării unice*. Țițeiul se încălzește în cuptoare tubulare, pînă la temperatura finală, iar amestecul de lichid și vapori se trimite în partea inferioară a coloanei de rectificare, unde se vaporizează. Vaporii care se degajă sînt supuși rectificării, în partea superioară a coloanei.

În timpul procesului vaporizării unice este suficient ca țițeiul să fie încălzit la o temperatură mai joasă (circa 320 °C). În acest caz, viteza de încălzire și, prin urmare, capacitatea de producție a aparatului este conside-

*) Se obține prin neutralizarea gudronului acid — deșeu care rezultă la rafinarea cu acid sulfuric a petrolului lampant sau a motorinei; are un conținut de minimum 15% săruri ale acizilor sulfonici.

rabil mai mare decît la distilarea în cazane; consumul de combustibil este mai mic, iar separarea fracțiunilor mai netă. De aceea, în prezent, procedeul vaporizării unice a înlocuit aproape complet procedeul distilării în cazane.

Reziduul lichid de la distilarea țițeiului — *păcura* — se încălzește în vid, pentru a se evita descompunerea hidrocarburilor grele (presiunea de circa 60 mm col. Hg și temperatura pînă la 410 °C). Pentru coborîrea temperaturii de încălzire și pentru mărirea vitezei de vaporizare, distilarea păcurii se face prin antrenare cu abur.

În prezent, se combină adeseori într-o singură operație distilarea la presiunea atmosferică și distilarea în vid, realizîndu-se astfel economie de căldură și o capacitate de producție mare a instalației.

Schema distilării combinate a țițeiului la presiunea atmosferică și a distilării în vid este prezentată în fig. 58. Țițeiul este împins în instalație de către pompa *5*. El este încălzit pînă la circa 180 °C, trecîndu-l succesiv prin schimbătoarele de căldură *6, 9, 12, 13,* încălzite cu vapori de benzină, cu vapori de motorină grea, cu fracțiunea de ulei de cilindru. În cuptorul tubular *1*, țițeiul se încălzește pînă la temperatura finală și trece în coloana de rectificare *3*, în care, pe la partea inferioară, intră abur supraîncălzit.

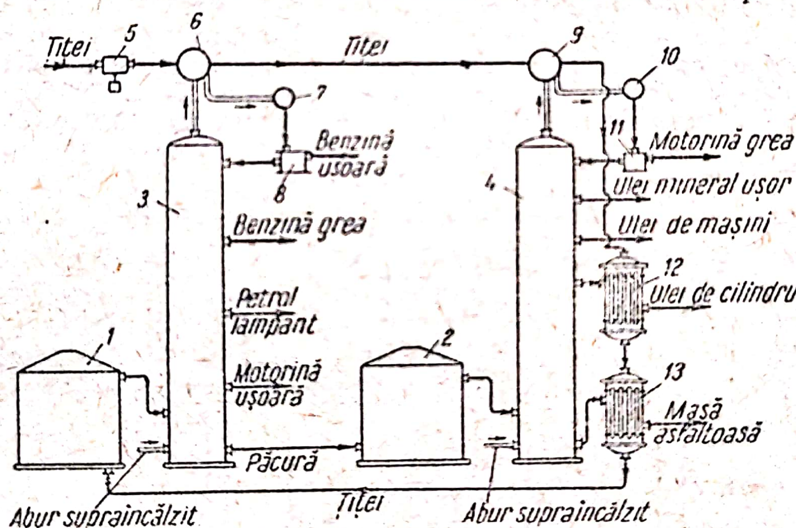


Fig. 58. Schema distilării țițeiului la presiune atmosferică și în vid:
1 și *2* — cuptoare tubulare; *3* și *4* — coloane de rectificare; *5* — pompă; *6, 9, 12* și *13* — schimbătoare de căldură; *7* și *10* — răcitoare-condensatoare; *8* și *11* — vase de recepție

Vaporii de benzină se culeg pe la partea superioară a coloanei din care, prin schimbătorul de căldură *6*, trec în răcitorul-condensator *7*. În separatorul de apă (nu este arătat în schemă), benzina se separă de apă și trece în vasul de recepție *8*, după care, o parte din ea trece în rezervoarele de depozitare, iar cealaltă parte se folosește la stropirea coloanei. Din coloană se culeg fracțiunile de benzină grea, petrol lampant și motorină ușoară, care, după răcire în răcitoare cu apă, se îndreaptă spre rezervoarele de depozitare.

Păcura iese din coloană pe la partea inferioară, cu o temperatură de circa 275 °C și este împinsă în cuptorul tubular *2*. Aici, păcura se încălzește la circa 425 °C și trece în coloana de rectificare *4*. Din coloană se culeg vaporii de motorină grea, fracțiunile de ulei mineral ușor, de ulei de mașini, de ulei de cilindru și masa asfaltoasă. Coloana este stropită cu motorină grea.

În funcție de compoziția păcurii, aceasta se folosește pentru obținerea de uleiuri de uns, prin distilare, sau pentru obținerea de benzine, prin cracare. Păcura se folosește, de asemenea, la ungere și drept combustibil pentru cazane.

Ca rezultat al distilării țițeiului și al rafinării fracțiunilor, se obțin produsele comerciale: produse albe (benzine, ligroină, petrol lampant, motorină) și uleiuri de uns.

Separarea și stabilizarea gazolinei

Gazele separate din țiței (ca și gazele combustibile naturale), pe lîngă metan, etan, propan și butan, conțin vapori de pentani și de hidrocarburi superioare. Acești vapori, împreună cu o parte din butan, se extrag din gaz sub formă de gazolină, care se adaugă la benzină, pentru mărirea volatilității sale. Gazolina se extrage prin condensarea fracționată a vaporilor, prin absorbție în lichide, sau prin adsorbție. Condensarea hidrocarburilor se realizează prin comprimarea gazelor, urmată de răcire. Absorbția hidrocarburilor în uleiuri și adsorbția cu cărbune activ are loc în același fel ca la extracția benzenului din gazul de cocserie (v. pag. 201).

Schema instalației de absorbție este reprezentată în fig. 59. Gazul este comprimat la 5 at, cu ajutorul compresorului *1*, răcindu-se în condensatorul *2;* în separatorul de gaze *3* se separă de condensatul care s-a format și apoi se spală cu ulei absorbant în coloana *4*. Limitele de fierbere ale uleiului absorbant sînt 200...300 °C, iar tensiunea vaporilor de ulei, la temperatura de absorbție, este de maximum 2 mm col. Hg.

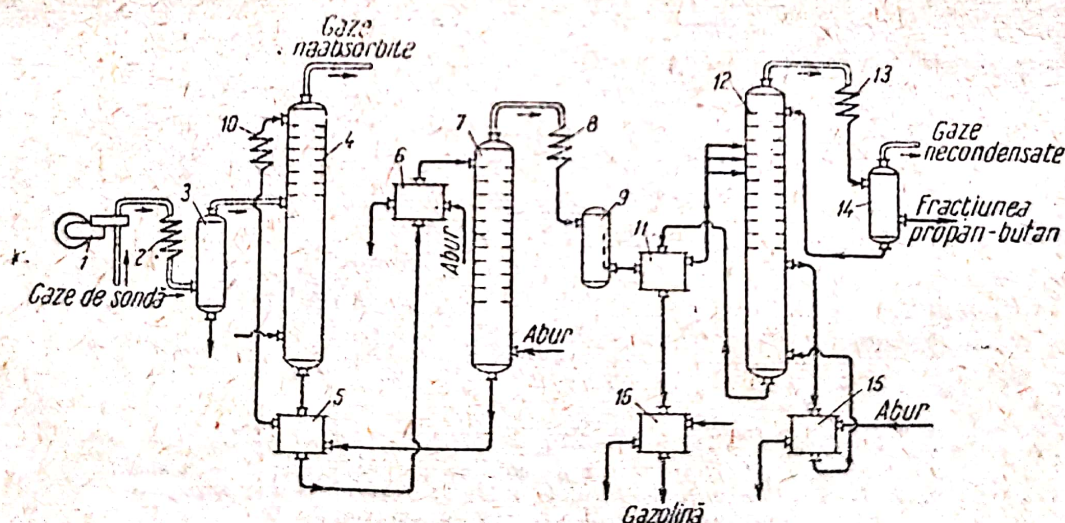


Fig. 59. Schema instalației de separare și de stabilizare a gazolinei:
1 — compresor; *2*, *8* și *13* — condensatoare; *3* și *14* — separatoare de gaze; *4* — coloană de absorbție; *5* și *11* — schimbătoare de căldură; *6* și *15* — preîncălzitoare; *7* — vaporizator; *9* — separator; *10* și *16* — răcitoare; *12* — coloană de stabilizare

În vaporizatorul *7* distilă vaporii de gazolină din ulei; pentru aceasta, uleiul este încălzit, în prealabil, în schimbătorul de căldură *5*, cu ulei regenerat, și în preîncălzitorul *6*, cu abur. În vaporizator este introdus abur direct. Uleiul regenerat, după răcire în schimbătorul de căldură *5* și în răcitorul *10*, este introdus din nou în coloana de absorbție. Vaporii de gazolină se condensează în răcitorul *8*, gazolina se separă de apă în separatorul *9* și este trecută la stabilizare.

Procesul îndepărtării din gazolină a hidrocarburilor ușoare dizolvate în aceasta — metanul, etanul, propanul și butanul — se numește *stabilizare.* Acest proces se realizează în coloana de stabilizare *12*, unde gazolina brută, încălzită în prealabil în schimbătorul de căldură *11*, intră cu o presiune de 8 at și chiar mai înaltă. Coloana de stabi-

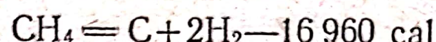
lizare este înzestrată cu preîncălzitorul *15*, în care fracţiunea grea de gazolină se încălzeşte cu abur indirect. Gazolina stabilizată se culege la partea inferioară a coloanei; după răcire în schimbătorul de căldură *11* şi în răcitorul *16*, gazolina trece în rezervorul de recepţie. Vaporii din coloana de stabilizare trec prin condensatorul *13* şi prin separatorul de gaze *14*. Amestecul lichid de butan şi propan condensat este îndreptat, parţial, pentru stropirea coloanei de stabilizare.

Fracţiunea propan-butan are o putere calorifică mare (puterea calorifică a propanului este de 23 570 kcal/m³, iar a butanului normal este de 30 710 kcal/m³). Această fracţiune se foloseşte pe scară largă drept combustibil casnic, la transportul cu autovehicule, la transportul fluvial şi ca materie primă la sinteze organice.

5. PRELUCRAREA GAZELOR*)

Cracarea hidrocarburilor saturate

Cracarea metanului. În timpul reacţiei



$$CH_4 = C + 2H_2 - 16\,960 \text{ cal}$$

la presiunea atmosferică, amestecul gazos în echilibru, pe măsură ce temperatura se ridică, îşi variază conţinutul în hidrogen, în modul următor:

Temperatura, °C	600	800	1 000	1 200
Conţinutul în H_2, %	66,5	91,3	97,4	99,0

În absenţa catalizatorilor, reacţia decurge cu viteză mare numai la temperaturi mai înalte decît 650 °C. La folosirea catalizatorilor de cobalt, de nichel, de fier, temperatura începutului reacţiei este coborîtă la circa 300 °C.

În industrie, cracarea metanului se realizează în scopul obţinerii hidrogenului şi a negrului de fum. Pentru a obţine randamente bune ale acestor produse, este necesară, după condiţiile de echilibru, o temperatură de peste 1 000 °C, la care reacţia decurge suficient de repede şi fără catalizatori.

În timpul cracării metanului, în funcţie de condiţiile în care se execută această operaţie, în acelaşi timp cu carbonul (negrul de fum) şi cu hidrogenul, se formează, de asemenea, acetilenă, etilenă, butadienă şi benzen, în diferite proporţii. Se presupune că faza intermediară a procesului este descompunerea metanului, cu formarea de radicali metilen şi de hidrogen.

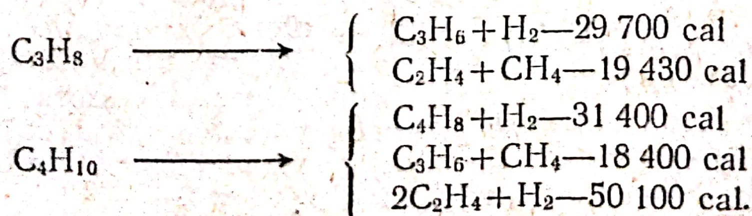
Cracarea etanului. Etanul se disociază la circa 700 °C, cînd se formează în special etilenă şi hidrogen:



$$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2 - 32\,730 \text{ cal.}$$

Simultan, se formează produse lichide (randamentul acestora atinge maximul la circa 900 °C) şi metan. La temperaturi peste 1 000 °C, produsele predominante de cracare a etanului sînt carbonul şi hidrogenul.

Descompunerea propanului şi a butanului poate fi reprezentată prin schemele:



$$C_3H_8 \longrightarrow \begin{cases} C_3H_6 + H_2 - 29\,700 \text{ cal} \\ C_2H_4 + CH_4 - 19\,430 \text{ cal} \end{cases}$$

$$C_4H_{10} \longrightarrow \begin{cases} C_4H_8 + H_2 - 31\,400 \text{ cal} \\ C_3H_6 + CH_4 - 18\,400 \text{ cal} \\ 2C_2H_4 + H_2 - 50\,100 \text{ cal.} \end{cases}$$

---

*) Aici se examinează cracarea gazelor şi procesele de prelucrare a acestora în legătură cu prelucrarea ţiţeiului.

O dată cu ridicarea temperaturii, ruperea catenei hidrocarburilor se deplasează spre capătul catenei.

Dehidrogenarea butanului, în scopul obținerii butilenelor, decurge suficient de repede în prezența catalizatorilor, dînd un randament bun. Acest proces este folosit în mod curent în industrie și se produce la 600 °C în prezența oxizilor de aluminiu și de crom. Pentru dehidrogenarea ulterioară a butilenelor, în scopul obținerii *butadienei,* este necesară o temperatură mai ridicată, circa 650 °C, în prezența acelorași catalizatori. Deoarece gradul de transformare a butilenelor în butadienă, la o singură trecere, este prea mic, se folosește metoda recirculării. Randamentul de butadienă obținută din butilene atinge 95%.

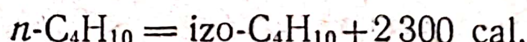
Separarea butadienei din amestecul gazos, pe calea fracționării, este extrem de dificilă din cauza diferențelor mici dintre punctele de fierbere ale hidrocarburilor cu patru atomi de carbon în moleculă, la presiunea atmosferică:

	Punctul de fierbere, °C		Punctul de fierbere, °C
Izobutan	—11,7	Butan normal	+ 0,5
Izobutilenă	— 6,7	2-Butenă, izomer trans	+ 1,0
1-Butenă	— 6,2	2-Butenă, izomer cis	+ 3,7
Butadienă	— 4,5		

De aceea, după îndepărtarea hidrocarburilor ușoare, prin fracționare, butadiena se separă din amestec prin extracție sau prin metode chimice. De exemplu, cu clorură cuproasă în soluție de acid clorhidric, butadiena formează o combinație solidă, prin încălzirea căreia se separă butadiena.

Izomerizarea butanului normal

In legătură cu dezvoltarea producției de izooctani și a celorlalte izoparafine — componenți ai carburanților cu cifră octanică mare — reacția izomerizării butanului normal prezintă un mare interes:



$$n\text{-}C_4H_{10} = \text{izo-}C_4H_{10} + 2\,300 \text{ cal.}$$

Prin alchilarea izobutanului cu hidrocarburi nesaturate, se obțin izoparafine.

Echilibrul reacției de izomerizare a butanului în funcție de temperatură este reprezentat în fig. 60. Din diagramă se vede că, o dată cu scăderea temperaturii, echilibrul se deplasează în sensul formării izobutanului. Din punct de vedere termodinamic, izomerizarea completă nu este însă posibilă nici chiar la temperaturi joase. In prezența catalizatorilor (de exemplu, clorură de aluminiu) reacția de izomerizare are loc cu suficientă viteză numai la temperatura de circa 120 °C. De aceea, produsul rezultat prin reacție se separă prin rectificare, iar butanul normal, care nu a reacționat, este reintrodus în proces.

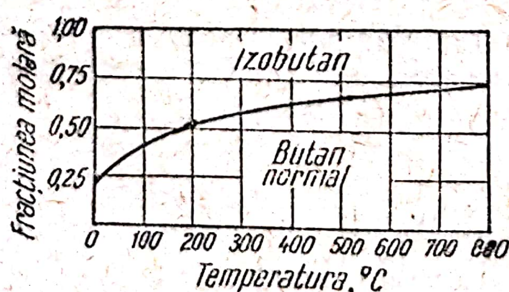


Fig. 60. Echilibrul reacției de izomerizare a butanului

Izobutanul se obține din butan normal, care este conținut în gazele naturale și în gazele de cracare. Reacția se conduce în prezența acidului clorhidric, cu clorură de aluminiu drept catalizator de activare.

Schema procesului este reprezentată în fig. 61. În preîncălzitorul 2, materia primă se încălzește, cu abur, la 120 °C și este împinsă, sub presiune de circa 20 at, în reactorul tubular 3. În tuburile reactorului este instalat catalizatorul; pentru reglarea temperaturii acestuia, în spațiul intertubular circulă transportorul de căldură. Aparatele de adsorbție 4 sînt umplute cu oxid de aluminiu și servesc la reținerea catalizatorului antrenat de gaze. Produsul se răcește și se condensează în răcitoarele 5, după care se separă astfel: în turnul de spălare 7, cantitățile mici de metan și de hidrogen care s-au format, iar în coloana 8, acidul clorhidric. Produsul se separă în coloana de rectificare 10, iar butanul care nu a reacționat este reintrodus în proces.

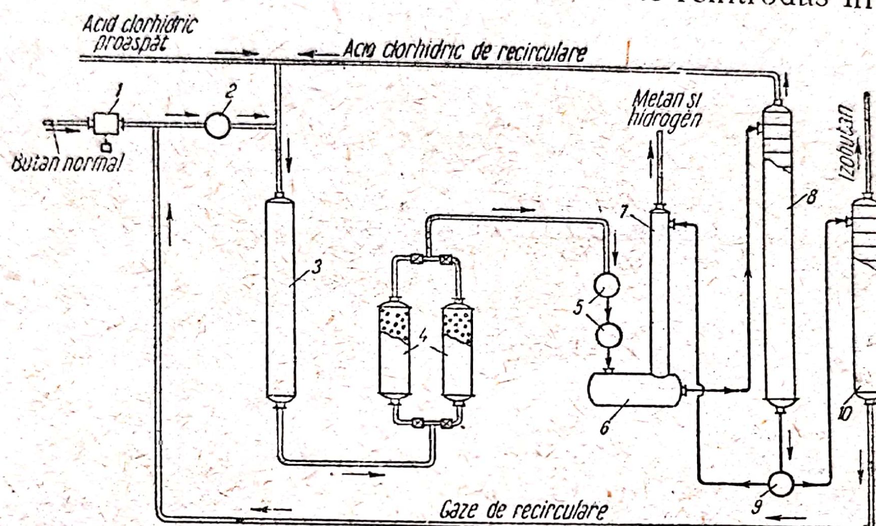


Fig. 61. Schema procesului de izomerizare a butanului normal:
1 — pompă; *2* — preîncălzitor; *3* — reactor tubular; *4* — aparate de adsorbție; *5* și *9* — răcitoare; *6* — colector; *7* — turn de spălare; *8* — coloană pentru distilarea acidului clorhidric; *10* — coloană de rectificare

Amestecul de butani poate fi trecut direct la alchilare, pentru ca butanul normal, care se separă din produsele de alchilare, să se reîntoarcă în proces. Într-un astfel de proces combinat, instalația pentru fracționare este mai redusă.

Pentanul normal se izomerizează, de asemenea, în scopul obținerii unui component cu cifră octanică mare, pentru benzina de aviație. Reacția se produce la 90 °C și 20 at, în fază lichidă, în prezența aceluiași catalizator care se folosește la izomerizarea butanului.

Alchilarea

Reacția alchilării izobutanului cu olefine decurge suficient de repede în prezența catalizatorilor, la temperatură obișnuită, iar fără catalizatori la temperaturi înalte (circa 500 °C). Drept catalizatori se folosesc acizii sulfuric și fluorhidric.

Substanțele inițiale pentru alchilare în prezență de acid sulfuric sînt izobutanul și butilenele, iar ca produs al reacției rezultă un amestec de izooctani. Reacția este exotermică, efectul ei termic fiind de circa 22 500 cal/mol. Randamentul de izooctani, obținut din butilene, crește o dată cu mărirea excesului de izobutan, în raport cu butilenele, în amestecul de reacție; simultan, crește cifra octanică a produsului și se reduce consumul de catalizator.

Reacția se execută la presiunea de 2—4 at, la temperatura de circa 0 °C. În aceste condiții, timpul necesar de contact este de circa o jumătate de oră.

Schema alchilării în prezența acidului sulfuric este reprezentată în fig. 62. Amestecul de izobutan — butilene (în proporție de circa 5 : 1) și acid sulfuric intră în reactorul 3. Raportul dintre volumele de acid sulfuric și de hidrocarburi este egal cu circa 1,5. Amestecul de hidrocarburi se răcește, în prealabil, într-un răcitor cu amoniac 2. Amoniacul se folosește, de asemenea, pentru evacuarea căldurii de reacție, în care scop el este trecut prin țevile aparatului 3. Emulsia formată se separă în vasul de decantare 4 și acidul sulfuric este reîntors în reactor. Din amestecul obținut de hidrocarburi se separă propanul, izobutanul, butanul normal, un amestec de izooctani (alchilat ușor) și un amestec de polimeri superiori (alchilat greu). Aceste operații se realizează în coloanele 5, 8, 9 și 10. Izobutanul se recirculă, iar butanul normal se îndreaptă spre izomerizare. În alchilat, practic, lipsesc olefine.

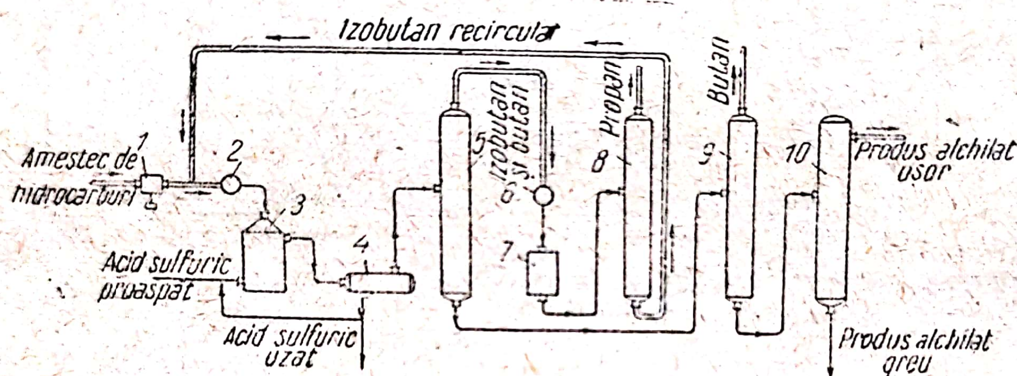


Fig. 62. Schema procesului de alchilare a izobutanului cu butilene, în prezența acidului sulfuric:

1 — pompă; *2* — răcitor cu amoniac; *3* — reactori; *4* — vas de decantare; *5, 8, 9* și *10* — coloane de rectificare; *6* — condensator; *7* — rezervor de colectare

Produsul alchilat ușor se folosește drept component cu cifră octanică mare al carburanților de aviație, iar polimerii superiori — drept componenți ai benzinei pentru automobile; randamentul acestora este mic, circa 10%, raportat la greutatea totală a alchilatului. În sistem se introduce acid sulfuric 98%, care iese din circuit cu concentrația de 86%. Consumul de acid sulfuric este de circa 0,18 kg la 1 kg de produs.

Ulterior, drept catalizator de alchilare a început să fie folosit acidul fluorhidric lichid, anhidru. La folosirea acidului fluorhidric are loc nu numai alchilarea butilenelor, ci și a altor hidrocarburi nesaturate. Temperatura optimă de reacție este de 25 . . . 40 °C, iar presiunea — pînă la 10 at. Pentru a evita polimerizarea olefinelor și formarea de compuși alchilici fluorurați, se ia un exces de izobutan de cinci-șapte ori mai mare. Produsul conține circa 65% hidrocarburi care distilă în limita temperaturilor de fierbere ale izooctanilor; dintre acestea, 50% reprezintă 2,2,4-trimetil-pentan. În timpul decurgerii procesului, activitatea catalizatorului se reduce, pe măsură ce se formează compușii alchilici fluorurați. Catalizatorul folosit se regenerează.

Alchilarea în prezența catalizatorilor necesită folosirea unor presiuni de 200—300 at.

Un mare interes prezintă *alchilarea* catalitică a *benzenului cu propilenă* în fază gazoasă, cînd se obține izopropil-benzen (cumen), care este un com-

ponent cu cifră octanică mare al benzinei de aviaţie. Drept catalizator se utilizează acidul fosforic pe suport poros. Reacţia are loc la circa 250 °C, la presiunea de 25 at, cu o cantitate de benzen în exces de 10 ori mai mare. Gradul de transformare a propilenei este de 85%.

Polimerizarea olefinelor

Cum se ştie, hidrocarburile nesaturate se polimerizează în anumite condiţii, cu formare de polimeri lichizi. Această reacţie este folosită pentru transformarea hidrocarburilor nesaturate, care sînt conţinute în gazele de cracare, în carburanţi cu cifră octanică mare, aşa-numita *benzină de polimerizare*. Ca materie primă servesc, în general, fracţiunile de gaze de cracare compuse din butan-butilene şi propan-propilene.

Polimerizarea hidrocarburilor nesaturate este un proces exotermic, care decurge cu micşorarea volumului. De aceea, procesul este favorizat prin ridicarea presiunii şi prin coborîrea temperaturii. In absenţa catalizatorilor, polimerizarea butilenei decurge cu viteză suficientă numai la 500...550 °C şi la 50—100 at. Folosind catalizatori, procesul se poate conduce la temperaturi considerabil mai joase şi la presiuni mai joase. Drept catalizator se utilizează, de exemplu, acidul ortofosforic pe suport poros. Datorită prezenţei acestuia, reacţia decurge la circa 200 °C şi la 70 at. La suprafaţa catalizatorului se depun destul de repede produse răşinoase de reacţie şi el trebuie înlocuit cu catalizator proaspăt. Randamentul de benzină din olefine atinge 95%.

Benzina de polimerizare are o cifră octanică de circa 83, însă prin amestecare cu benzine de distilare primară se comportă ca un component cu cifră octanică pînă la 120. Ca urmare a slabei susceptibilităţi a benzinei de polimerizare la amestecarea cu plumbul tetraetil, aceasta nu se foloseşte pentru obţinerea carburanţilor de aviaţie; ea este un bun carburant pentru automobile.

Mai înainte, izooctanul tehnic se obţinea prin polimerizarea izobutilenei în diizobutilenă (octilenă) cu hidrogenare ulterioară, în prezenţa nichelului drept catalizator, la 200 °C şi la circa 10 at. Acest procedeu de obţinere a izooctanului a fost înlocuit prin procedeul alchilării.

6. CRACAREA PRODUSELOR PETROLIERE LICHIDE

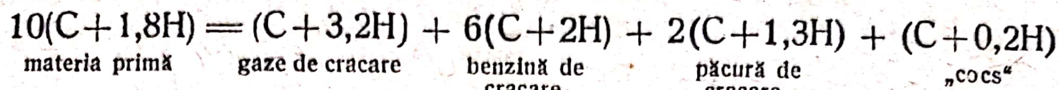
Cracarea produselor petroliere se execută în scopul obţinerii de hidrocarburi uşoare, în special pentru obţinerea de benzină. Deci, cracarea este un procedeu de mărire a randamentului de benzină din ţiţei. În afară de aceasta, procedeele moderne de cracare permit să se obţină carburanţi cu calităţi superioare, în special benzine antidetonante.

În industrie se realizează cracarea termică şi cracarea catalitică. Aceste două forme ale procesului se deosebesc în mod esenţial, unul faţă de celălalt, prin tipul reacţiei, prin schemele tehnologice şi prin aparatură.

Cracarea termică

Fiecare din numeroasele substanţe care intră în compoziţia materiei prime, care este supusă cracării, poate să reacţioneze în diferite feluri la încălzire. Produsele finale se obţin ca rezultat al unei serii de reacţii care decurg paralel şi succesiv, la care iau parte substanţele iniţiale şi produsele intermediare. Randamentul de benzină şi de celelalte produse de cracare, ca şi compoziţiile respective, depind de compoziţia materiei prime şi de condiţiile de cracare: temperatură, presiune, durata procesului.

O reprezentare generală a caracteristicilor procesului o dă ecuația bilanțului materialelor, care este alcătuit după datele uneia din instalațiile industriale:



$$10(C+1{,}8H) = (C+3{,}2H) + 6(C+2H) + 2(C+1{,}3H) + (C+0{,}2H)$$

Din această ecuație se vede că, drept urmare a cracării, are loc o redistribuire a hidrogenului: formarea de hidrocarburi ușoare, îmbogățite în hidrogen și, în același timp, de hidrocarburi sărăcite în hidrogen, mai grele în comparație cu materia primă inițială. De aici rezultă că în timpul cracării se petrec atît reacții de descompunere, cît și reacții de polimerizare și de condensare.

Influența variației temperaturii și a presiunii asupra echilibrului reacțiilor de ambele tipuri este opusă. La ridicarea presiunii și scăderea temperaturii, echilibrul reacției de descompunere se deplasează în sensul formării materiilor prime, iar echilibrul de polimerizare se deplasează în sensul formării de produse de polimerizare. De aceea, odată cu modificarea acestor condiții, se modifică în mod esențial și compoziția produselor de cracare.

O dată cu ridicarea temperaturii, crește atît viteza reacțiilor de ambele tipuri cît și viteza procesului total.

Mărirea vitezei de cracare la ridicarea temperaturii poate fi ilustrată prin următoarele date ale experiențelor de laborator:

Temperatura, °C	400	425	450	475	500
Timpul necesar pentru obținerea unui randament de benzină de 30%, în minute	720	120	20	3	0,5

Variația presiunii influențează, de asemenea, viteza de reacție; în afară de aceasta, este important faptul că ridicarea presiunii împiedică vaporizarea substanțelor care reacționează, micșorează volumul lor, ceea ce influențează, de asemenea, viteza de transmitere a căldurii. Volumul aparaturii de cracare depinde în mare măsură de presiunea aleasă pentru conducerea procesului.

Influența duratei procesului de cracare asupra randamentului și asupra compoziției produselor este determinată prin aceea că produsele care se formează în reacție participă, apoi, la decurgerea ei. De aceea, randamentul de benzină crește pe măsura decurgerii procesului, atingînd un maximum după cîtva timp. Micșorarea randamentului de benzină apare ca o urmare a participării hidrocarburilor ușoare, care se formează, la reacțiile de descompunere și de condensare.

Pentru alegerea condițiilor procesului are o foarte mare importanță, de asemenea, și faptul că viteza de formare a cocsului și a gazelor este foarte mică, la începutul procesului; ea începe însă să crească repede, după atingerea unei anumite faze a procesului, determinată pentru fiecare caz de materia primă și de condițiile date.

În fig. 63 este reprezentată variația randamentului de produse de cracare, în funcție de durata de timp în care are loc procesul.

Pentru a mări randamentul de benzină, deci pentru a împiedica intensificarea formării de gaze și de cocs, se folosește procedeul recirculării: se întrerupe cracarea, atunci cînd viteza reacțiilor dăunătoare nu este încă prea mare, se separă gazele, vaporii de benzină și reziduul greu de cracare, iar produsele intermediare se îndreaptă din nou spre cracare, în amestec cu

materie primă proaspătă. La folosirea recirculării, randamentul de benzină obținută din motorină crește cu 25—30% pînă la 60%, în comparație cu metoda fără recirculare.

Alegerea condițiilor pentru conducerea procesului și rezultatele sale depinde de compoziția materiei prime. Cu cît materia primă va fi mai grea, cu atît ea va fi mai puțin stabilă la temperaturi înalte și cu atît mai repede se va produce cracarea. Însă, prin aceasta se intensifică formarea de cocs, ceea ce nu dă posibilitatea ca la prelucrarea materiei prime grele (de exemplu, a păcurii) să se obțină un randament mare de benzină (în rafinării se permite formarea de cocs în cantitate de maximum 0,1%, raportat la greutatea materiei prime). De aceea, cracarea păcurii se face în condiții relativ blînde și se oprește după formarea unei cantități foarte mici de benzină, iar după separarea produselor obținute se folosesc fracțiunile intermediare pentru cracare în condiții mai dure, necesare pentru accelerarea cracării în scopul obținerii de produse ușoare.

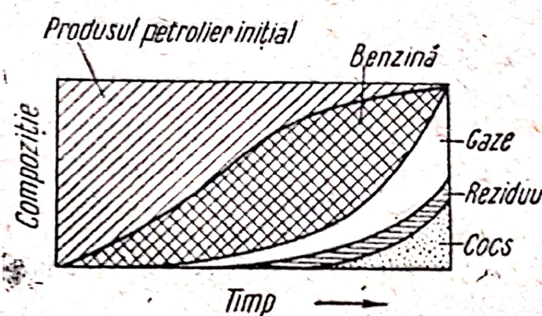


Fig. 63. Variația randamentului de produse de cracare în funcție de timp

Materia primă pentru cracare trebuie să fie, pe cît posibil, omogenă, deoarece stabilitatea hidrocarburilor depinde atît de greutatea lor moleculară, cît și de apartenența la o anumită clasă.

Cracarea hidrocarburilor din diferite clase. *Hidrocarburile parafinice* se descompun cu ruperea lanțului atomilor de carbon, cu separarea de hidrogen, care duce la formarea de carbon și de hidrogen. La încălzirea hidrocarburilor parafinice lichide la 400...500 °C se produce, în cea mai mare parte, ruperea lanțului atomilor de carbon la mijlocul moleculei, cu formarea de molecule de hidrocarburi parafinice și olefinice, cu un număr egal de atomi de carbon.

O dată cu creșterea greutății moleculare, stabilitatea hidrocarburilor se micșorează, ceea ce se vede, de exemplu, din compararea valorilor constantei de echilibru, calculate pentru reacțiile de descompunere la 477 °C a hexanului normal și a eicosanului:

$$C_6H_{14}=C_3H_8+C_3H_6 \quad K_p=\frac{p_{C_3H_8}\cdot p_{C_3H_6}}{p_{C_6H_{14}}}=0{,}06$$

$$C_{20}H_{42}=C_{10}H_{22}+C_{10}H_{20}, \quad K_p=\frac{p_{C_{10}H_{22}}\cdot p_{C_{10}H_{20}}}{p_{C_{20}H_{42}}}=40\,000$$

O dată cu ridicarea temperaturii, încep să predomine reacțiile în timpul cărora ruperea moleculelor se produce spre părțile terminale ale lanțului, deci crește randamentul de gaze, ca și conținutul în hidrocarburi nesaturate al produselor lichide.

Viteza de cracare a hidrocarburilor parafinice este mare chiar la temperaturi de circa 500 °C.

Hidrocarburile naftenice — ciclopentanul și ciclohexanul — sînt mai stabile decît hidrocarburile parafinice corespunzătoare, pentanul și hexanul. În absența catalizatorilor, ele se descompun la temperaturi mai înalte.

Reprezentanții inferiori ai seriei *aromatice* sînt cei mai stabili. Pentru hidrocarburile aromatice sînt caracteristice reacțiile de condensare, la care iau parte hidrocarburile nesaturate și hidrocarburile policiclice aromatice. În urma acestor reacții se formează combinații sărace în hidrogen, pînă la asfaltene și cocs. De aceea, cea mai abundentă formare de cocs se observă la cracarea materiei prime bogate în hidrocarburi aromatice.

Hidrocarburile nesaturate, care se formează la descompunerea hidrocarburilor celorlalte serii, tind către reacții de polimerizare. Polimerizarea etilenei începe chiar la 350 °C.

Dubla legătură este mai rezistentă, din punct de vedere termodinamic, decît cea simplă, ceea ce explică stabilitatea mare a hidrocarburilor nesaturate, la disocierea termică, în comparație cu hidrocarburile saturate corespunzătoare. Reacțiile de descompunere ale produselor de polimerizare a olefinelor încep la temperaturi mai înalte decît descompunerea substanțelor inițiale.

Deci, cel mai ușor se produce cracarea hidrocarburilor parafinice; ele dau însă mai puțin cocs. Cel mai greu se cracheazǎ hidrocarburile aromatice, care au tendința de a forma cocs în cantitate mare.

Combinațiile cu oxigen, cu azot și cu sulf, suferă de asemenea modificări, la cracare. Unele combinații cu sulf se descompun cu formare de mercaptani, de tiofen, de sulf elementar și de hidrogen sulfurat.

Procesul tehnologic. Alegerea condițiilor procesului de cracare depinde de compoziția materiei prime și de scopul în care se conduce procesul dat.

Cracarea materiei prime cu greutate moleculară mare, de exemplu a păcurii, se conduce la temperaturi de la 400 pînă la 480 °C și la presiunea de 15 at și mai înaltă. Randamentul de benzină într-un astfel de proces — *cracarea ușoară* — este mic (pînă la 15% din greutatea materiei prime), însă, în același timp se obțin fracțiuni de petrol lampant și de motorină, care sînt indicate pentru cracare. Materia primă grea (păcura) se supune, de asemenea, cracării în condițiile indicate, pentru micșorarea viscozității ei, ceea ce este important pentru folosirea ei drept combustibil pentru cazane.

Pentru cracarea materiei prime ușoare (motorină și distilate de ulei ușor) sînt necesare temperaturi mai înalte (500...510 °C) și presiuni pînă la 60 at. În acest caz, randamentul de benzină este de circa 50%. Acesta este procedeul principal de obținere a benzinei prin cracare termică, și se numește *cracare adîncă.*

Randamentul de benzină se mai poate mări dacă se ridică temperatura și, în mod corespunzător, se ridică și presiunea. În acest caz, pentru a preveni formarea de cocs, materiei prime lichide i se adaugă gaze-fracțiunile propan-propilene sau butan-butilene. *Procesul de cracare concomitentă a distilatelor și a gazelor* se conduce la temperatura de circa 570 °C și la presiunea de circa 100 at. La cracarea motorinei, randamentul de benzină atinge 67%, raportat la greutatea materiei prime supuse cracării.

Materia primă grea se supune, de asemenea, cracării pînă la cocs, la presiunea atmosferică și la circa 450 °C. Produsele care se obțin prin cracarea pînă la cocs sînt: gaze, benzină, alte distilate și cocs.

Schema instalației pentru *cracarea termică a păcurii* este reprezentată în fig. 64.

Păcura este împinsă de pompa *12* în coloana de rectificare *9,* în care sînt introduși, de asemenea, vaporii hidrocarburilor obținute prin cracare.

Din partea inferioară a coloanei se culege fracțiunea grea, care intră pentru cracare în cuptorul *1*, iar din partea mijlocie a coloanei se culege fracțiunea care intră, pentru același scop, în cuptorul *2*. Cracarea ambelor fracțiuni se termină în camera de reacție *3*, la circa 480 °C și la presiunea de circa 20 at. Produsele de cracare trec, prin robinetul *4*, în vaporizatorul *5*. De aici, vaporii intră în coloana de rectificare, iar reziduul lichid trece în

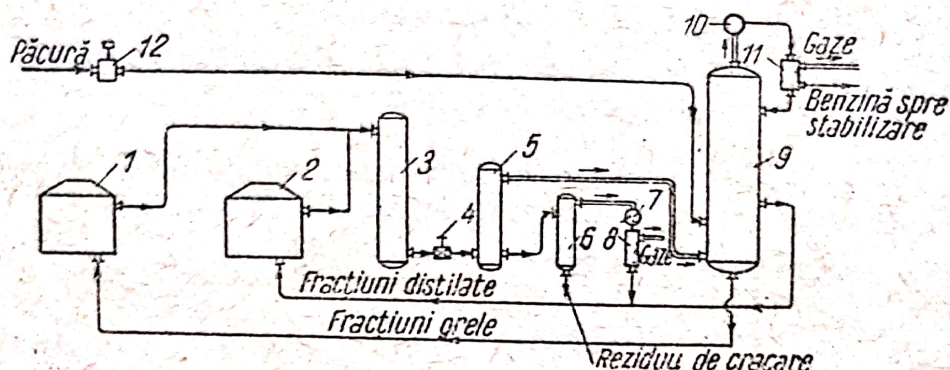


Fig. 64. Schema procesului de cracare termică a păcurii:
1 și *2* — cuptoare; *3* — cameră de reacție; *4* — robinet de reducere; *5* și *6* — vaporizatoare; *7* — condensator; *8* și *11* — separatoare de gaze; *9* — coloană de rectificare; *10* — răcitor; *12* — pompă

vaporizatorul suplimentar *6*. Din acesta, reziduul de cracare, după răcire trece la depozitare, iar vaporii care se degajă, după răcire și separare de gaze, se reintroduc în proces. În partea superioară a coloanei de rectificare se culeg vaporii de benzină, care se condensează. O parte din benzină se îndreaptă spre stabilizare, iar o parte se reintoarce în coloană, ca lichid de stropire (reflux). În instalația descrisă, randamentul de benzină este de circa 50%.

Mai jos se dă randamentul aproximativ de produse (în %), la cracarea termică a motorinei:

Benzină cu punct final de distilare 204 °C	61
Combustibil pentru cazane	28
Gaze	4
Cocs	1

Benzina obținută prin cracare termică are încă un conținut bogat în hidrocarburi nesaturate. Proprietățile sale antidetonante sînt, de obicei, mai bune decît acelea ale benzinei de distilare primară, însă, ca urmare a susceptibilității scăzute a hidrocarburilor nesaturate la amestecarea cu antidetonanți, ele nu pot fi folosite la obținerea de carburanți pentru aviație, cu cifră octanică mare. Benzina de cracare termică se folosește în special drept carburant pentru autovehicule.

În prezent, instalația de distilare a țițeiului se combină adeseori cu cea de cracare, ceea ce permite obținerea unei mari economii de căldură.

Cracarea la temperatură înaltă. Cracarea la temperatură înaltă a materiei prime ușoare se numește piroliză și are loc la temperaturi de 670 . . . 720 °C, la presiunea atmosferică. Scopul principal al pirolizei este obținerea de gaze, care sînt o materie primă importantă pentru sinteze organice, și de produse lichide cu conținut bogat în hidrocarburi aromatice.

La *piroliză*, materia primă se încălzește în cuptoare de diferite tipuri: în retorte cu încălzire exterioară (cel mai vechi tip de aparate), în generatoare și în cuptoare tubulare. Prelucrarea amestecului obținut, de vapori și

gaze, se realizează prin procedee asemănătoare cu acelea care se folosesc la prelucrarea gazului de cocserie. La răcirea amestecului de vapori și gaze se separă un reziduu lichid. Gazul se spală în turnuri de spălare, cu ulei absorbant, pentru extracția hidrocarburilor aromatice. Amestecul conține circa 30% olefine (etilenă, propilenă, butilene). După separarea gazului prin procedeul răcirii înaintate, fracțiunile sale se folosesc ca materie primă pentru sinteze.

La piroliză, în afară de gaze, se obțin benzen, toluen, xileni, pirobenzen (amestec de hidrocarburi aromatice, folosit drept carburant pentru aviație), naftalină și cocs, cu un conținut redus în cenușă, folosit pentru confecționarea electrozilor.

La piroliza benzinei grele sau a petrolului lampant, randamentul de gaze depășește 50% din greutatea materiei prime; în același timp, se obțin cantități destul de mari de hidrocarburi aromatice.

Cracarea catalitică

În lucrările mai vechi consacrate cracării catalitice, s-a acordat o deosebită atenție clorurii de aluminiu. La încălzirea țițeiului și a fracțiunilor sale la 250 °C, în prezența a 5—10% clorură de aluminiu anhidră, se formează hidrocarburi ușoare parafinice, naftenice și aromatice. Produsele de cracare nu conțin hidrocarburi nesaturate. Randamentul de benzină atinge 70% și, în același timp, se formează o cantitate considerabilă de cocs și de hidrocarburi saturate gazoase. Rolul catalizatorului îl îndeplinește clorura de aluminiu și combinațiile sale complexe cu produsele de scindare a hidrocarburilor. Cracarea în prezența clorurii de aluminiu decurge relativ încet; activitatea catalizatorului scade destul de repede.

Silicații de aluminiu au căpătat o mare importanță industrială, drept catalizatori de cracare. Ei sînt activi la temperaturi puțin mai joase decît acelea la care are loc cracarea termică. Silicații de aluminiu accelerează în special reacțiile de izomerizare, de dehidrogenare și de hidrogenare.

Echilibrul reacției de izomerizare este reprezentat în fig. 65.

În comparație cu cracarea termică, la cracarea catalitică randamentele de produse obținute variază. Se formează în special mult cocs (pînă la 5%, raportat la greutatea materiei prime), care se depune pe suprafața catalizatorului. Randamentul de produse ușoare crește. Produsele de condensare a hidrocarburilor nesaturate se formează în foarte mică măsură și, de aceea, nu se obține un reziduu de cracare greu.

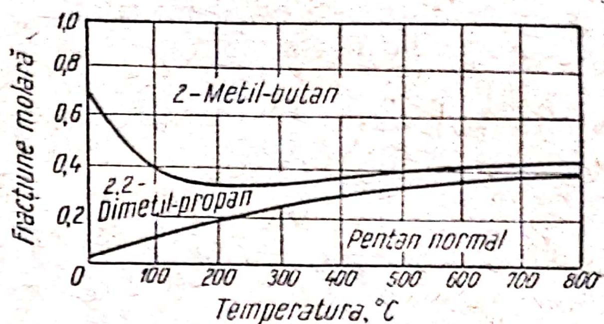
Cracarea motorinei în prezența silicaților de aluminiu are loc la 470 . . . 500 °C. Catalizatorul lucrează numai 2—10 min și regenerarea sa nu este complicată; prin suflare de aer la temperaturi peste 500 °C, activitatea catalizatorului se reface complet. Prin regenerarea periodică, același catalizator poate servi de la șase luni pînă la un an.

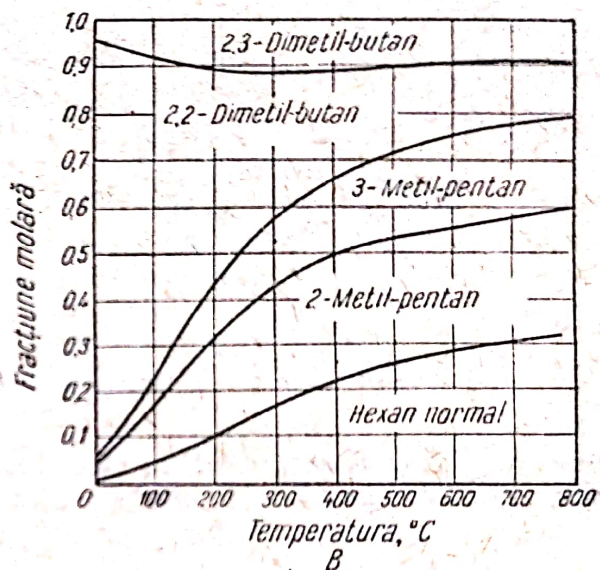
Procesul se realiza, înainte, în două aparate: în timp ce într-unul din aparate avea loc cracarea, în celălalt se regenera catalizatorul. După un anumit interval de timp, direcția curentului de vapori de hidrocarburi și de aer se schimbă. Ulterior, au fost realizate procedee catalitice de cracare mai perfecționate, în aparate cu funcționare continuă. Aici, catalizatorul circulă prin reactor și prin regenerator.

Schema cracării catalitice cu catalizator mobil sub formă de pulbere este reprezentată în fig. 66. Circulația catalizatorului se realizează pe cale

pneumatică. Motorina (sau altă fracțiune a țițeiului) se vaporizează în cuptorul tubular 2, iar vaporii se îndreaptă în reactorul 3. Din regeneratorul 9, prin conducta verticală, în reactor intră, în mod continuu, catalizator, antrenat de curentul de vapori de hidrocarburi. Aici, catalizatorul circulă cu vaporii, de jos în sus. Datorită circulației turbulente, temperatura substanțelor din reactor variază în limite foarte mici. Produsele de cracare și catalizatorul, pe suprafața căruia s-a depus cocsul format, trec prin separatorul — ciclon, montat în partea superioară a aparatului, unde se separă cea mai mare parte a masei de catalizator. Produsele de cracare se rectifică în coloana 4. In partea inferioară a coloanei se adună un reziduu care conține catalizatorul antrenat de vapori și care se reîntoarce în reactor. Catalizatorul trece din reactor în coloana 7, unde este tratat cu abur în amestec cu aerul împins de compresorul 8, apoi se îndreaptă în regeneratorul 9, unde cocsul este ars. Căldura gazelor de ardere se folosește la cazanul de abur 10. Catalizatorul regenerat se separă de gaze în ciclonul instalat în partea superioară a regeneratorului 9. Filtrul electric 11 servește la captarea pulberii de catalizator care nu a putut fi separată complet în ciclon. Cînd se prelucrează materie primă grea, aceasta este menținută în reactor la temperatura de circa 510 °C și la presiunea de 1,6 at; în regenerator, temperatura este de circa 600 °C și presiunea este cea atmosferică. Raportul cantitativ dintre catalizator și materia primă este de circa 1 : 10.

In fig. 67 este reprezentată schema procesului de cracare catalitică, cu catalizator granulat mișcător. Materia primă, de exemplu păcura de disti-





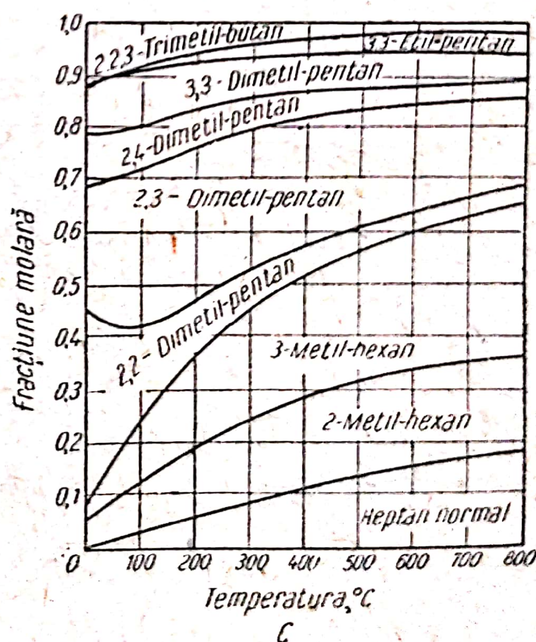


Fig. 65. Echilibrul reacțiilor de izomerizare a hidrocarburilor saturate la diferite temperaturi:

A — pentan; B — hexan; C — heptan

lare primară, este încălzită și se vaporizează parțial în cuptorul tubular 2. După separarea reziduului în vaporizatorul 3, vaporii intră în reactorul 4, în care se introduce continuu catalizator fierbinte de formă sferică, cu diametrul pînă la 5 mm, din rezervorul 5, pe conducta verticală 6. Cataliza-

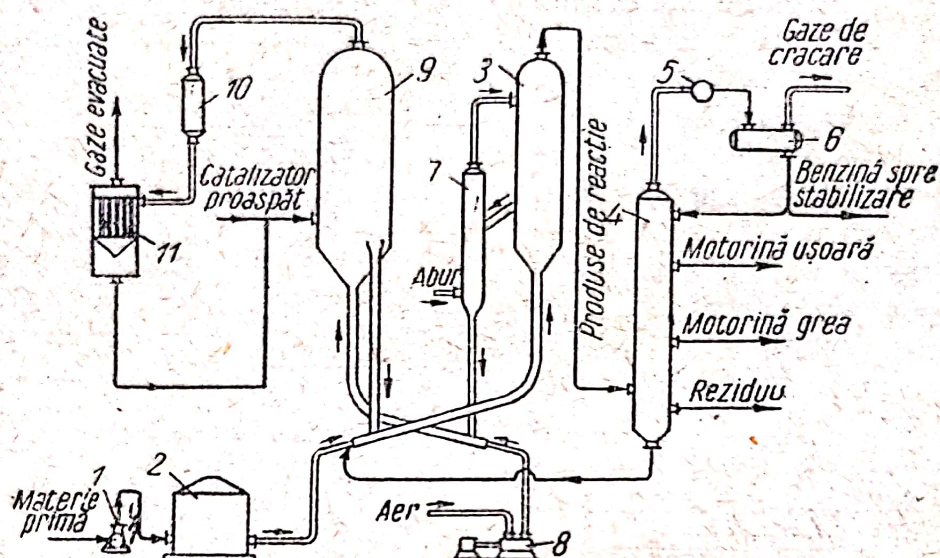


Fig. 66. Schema procesului de cracare cu catalizator mobil sub formă de pulbere:
1 — pompă; 2 — cuptor; 3 — reactor; 4 — coloană de rectificare; 5 — condensator; 6 — separator de gaze; 7 — coloană pentru tratarea cu abur a catalizatorului; 8 — compresor; 9 — regenerator; 10 — cazan de abur; 11 — filtru electric

torul uzat este transportat de elevatorul cu cupe 10 în cuptorul de regenerare 12, unde cocsul este ars cu ajutorul aerului. Catalizatorul regenerat, cu un adaos de catalizator proaspăt, este reintrodus în rezervorul 5. Pro-

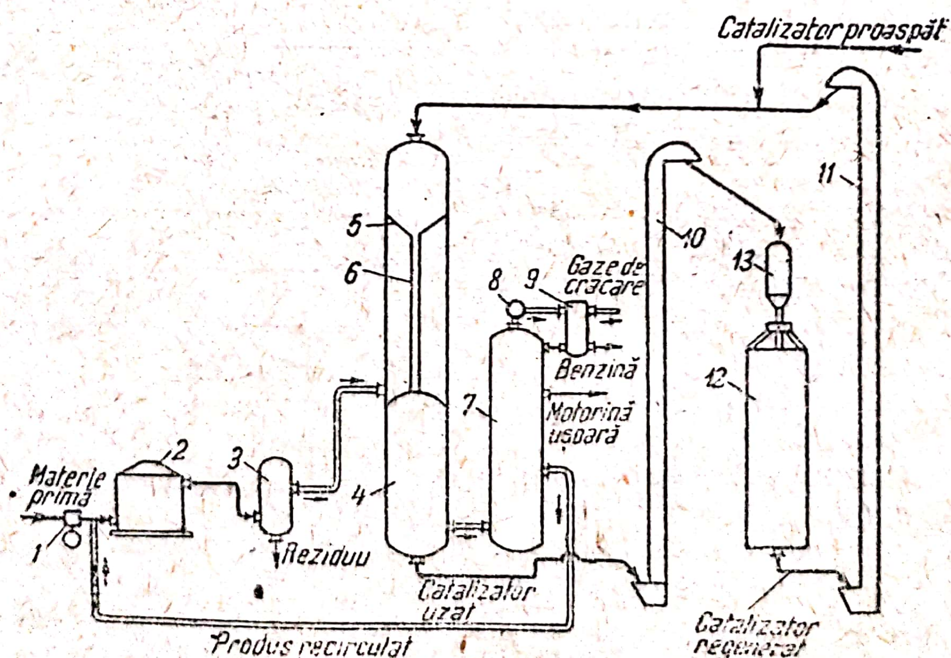


Fig. 67. Schema procesului de cracare cu catalizator granulat, mișcător:
1 — pompă; 2 — cuptor; 3 — vaporizator; 4 — reactor; 5 — rezervor pentru catalizator; 6 — conducta verticală pentru scurgerea catalizatorului; 7 — coloană de rectificare; 8 — condensator; 9 — separator de gaze; 10 și 11 — elevatoare; 12 — cuptor de regenerare; 13 — rezervor pentru catalizatorul regenerat

cesul se realizează la presiunea atmosferică, la o temperatură în reactor — pînă la 500 °C, iar în regenerator — pînă la 600 °C. Se acordă o mare atenție rezistenței mecanice a catalizatorului. S-a reușit să se prepare catalizatori a căror pierdere în greutate, după 90 000 cicluri, este de numai 3%.

Benzina de cracare catalitică servește drept component de bază pentru carburanții de aviație cu cifră octanică mare, în care, în afară de benzină, se introduc izoparafine sintetice, izopropil-benzen și etil fluid.

Produsele gazoase obținute prin cracare conțin cantități considerabile de izobutan și de butilene, care se folosesc pentru sinteza izoparafinelor.

Aromatizarea produselor petroliere. Din cauza cererilor mereu crescînde de hidrocarburi aromatice, ca materie primă pentru sinteze organice, s-au căutat încă de mult diferite procedee de obținere a acestora din țiței.

La distilarea și cracarea termică a țițeiului se obțin randamente mici de hidrocarburi aromatice. Cantități mai mari au fost obținute numai după folosirea catalizatorilor. Procedeele catalitice, elaborate de savanții ruși și sovietici, stau la baza proceselor industriale realizate în ultimii 10 ani. Un stimulent pentru dezvoltarea producției de benzine cu conținut mare în hidrocarburi aromatice este elaborarea construcțiilor de motoare de aviație care lucrează cu admisie sub presiune, deoarece benzinele aromatizate sînt componenții de bază ai carburanților superoctanici pentru aceste motoare.

Hidrocarburile aromatice se obțin prin dehidrogenarea naftenelor cu șase atomi de carbon; de exemplu, formarea benzenului se exprimă prin ecuația:



$$C_6H_{12} = C_6H_6 + 3H_2.$$

La formarea hidrocarburilor aromatice se produce, de asemenea, dehidrogenarea hidrocarburilor parafinice, cu închiderea lanțului (ciclizare), de exemplu:



$$C_6H_{14} = C_6H_6 + 4H_2.$$

Ambele tipuri de reacție sînt însoțite de procese secundare de scindare, de polimerizare și de condensare, al căror rezultat este formarea de gaze, de reziduu și de cocs. Pentru hidrocarburile cu punct de fierbere peste 200 °C este predominantă reacția de cracare.

O dată cu ridicarea temperaturii, echilibrul reacției de aromatizare și de scindare se deplasează în sensul formării de hidrocarburi aromatice și de produse de scindare. Ridicarea presiunii, deplasează echilibrul ambelor reacții în sensul substanțelor inițiale, adică împiedică simultan, atît dehidrogenarea, cît și formarea de cocs.

În fig. 68 este reprezentată influența presiunii asupra randamentului de toluen din metil-ciclohexan, la diferite temperaturi. Micșorarea randamentului de toluen, la ridicarea presiunii, se poate compensa prin ridicarea temperaturii. Prin alegerea presiunii și a temperaturii adecvate, se poate împiedica considerabil formarea depozitului de cocs, fără să se modifice în mod esențial randamentul de hidrocarburi aromatice. De aceea, în industrie, procesul se realizează sub presiune de hidrogen. La prelucrarea hidrocarburilor naftenice, presiunea optimă este de 30—60 at.

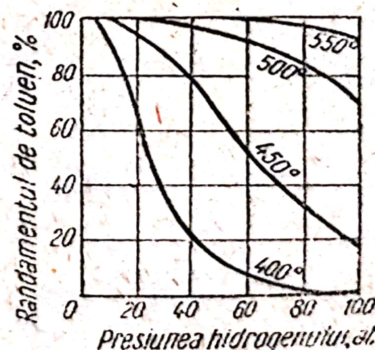


Fig. 68. Variația randamentului de toluen din metil-ciclohexan, în funcție de presiune

La prelucrarea hidrocarburilor parafinice, ridicarea presiunii peste 15—20 at nu duce la reducerea cantității de cocs.

O dată cu ridicarea temperaturii, randamentul de hidrocarburi aromatice crește pînă la un maxim, apoi scade, ca urmare a măririi randamentelor de cocs și gaze. Temperatura optimă este de circa 500 °C, iar pe măsura reducerii activității catalizatorului, temperatura procesului trebuie să fie ridicată.

În fig. 69 este reprezentată variația randamentului de hidrocarburi aromatice, în funcție de durata menținerii substanțelor în zona de contact, restul condițiilor fiind identice.

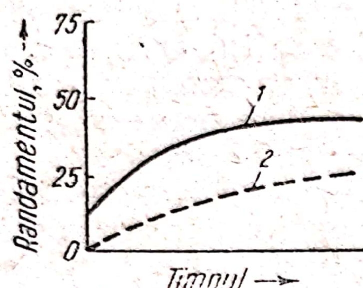


Fig. 69. Mersul reacției de aromatizare:
1 — randament de hidrocarburi aromatice; 2 — randament de gaze

Drept catalizatori, la reacția de aromatizare se utilizează platina pe suport de cărbune activ, cum și oxizi metalici, în special cei de crom și de molibden, pe suport de oxid de aluminiu activ.

Durata de folosire a catalizatorului pînă la regenerare este de cîteva ore, la prelucrarea materiei prime bogate în hidrocarburi saturate și de cîteva zile la prelucrarea hidrocarburilor naftenice.

Gradul de transformare al hidrocarburilor parafinice în hidrocarburi aromatice, în aceleași condiții de lucru, este mai mic decît cel al hidrocarburilor naftenice.

În industrie se utilizează două procedee principale de aromatizare. Pentru aromatizarea materiei prime bogate în hidrocarburi saturate se folosește procesul de hidroformare, iar pentru prelucrarea materiei prime cu hidrocarburi naftenice — procesul de dehidrogenare la presiune înaltă.

Procedeul de hidroformare se realizează la circa 15 at, în două agregate de contact. După circa 4 h, unul dintre agregate este scos din funcțiune, pentru regenerarea catalizatorului, și se lucrează cu celălalt agregat cu catalizator regenerat.

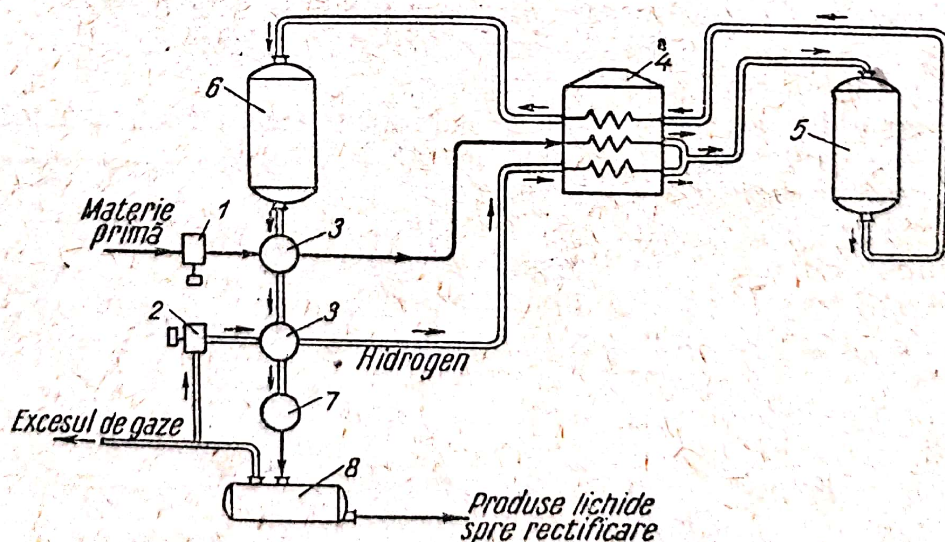


Fig. 70. Schema procesului de aromatizare (procedeul de hidroformare):
1 — pompă; 2 — compresor; 3 — schimbătoare de căldură; 4 — cuptor; 5 și 6 — reactoare; 7 — condensator; 8 — separator de gaze

Schema procesului de aromatizare (este reprezentat un singur agregat) este arătată în fig. 70. Materia primă, împinsă de pompa 1, și amestecul gazos care circulă prin instalație și care conține hidrogen, trec prin schim-

bătoarele de căldură *3*, în cuptorul *4*, după care amestecul trece, succesiv, prin reactorul *5*, din nou prin cuptor și prin al doilea reactor *6*. Produsul se răcește în schimbătoarele de căldură *3* și în condensatorul *7*. În aparatul *8* se separă gazul care este reintrodus în circuit și, parțial, se scoate din instalație. Produsele lichide se îndreaptă spre rectificare.

La dehidrogenarea la presiune înaltă, perioada de lucru durează sute de ore. Procesul se realizează în cîteva aparate, legate în serie. Înainte de introducerea în fiecare aparat, are loc încălzirea la temperatura de reacție, a substanțelor care reacționează, care, din reactor în reactor, este mai înaltă cu cîteva grade. Gazul care circulă prin instalație conține circa 50% hidrogen. Excesul de gaze se scoate din instalație în rețeaua de gaze.

Materia primă este benzina grea sau ligroina. Produsele lichide se destind, se distilă în scopul separării fracțiunilor cu punctul de fierbere peste 180 °C și se stabilizează. Randamentul de benzină, cu un conținut de 65% hidrocarburi aromatice, este de circa 80%; cifra sa octanică este de circa 82 (după amestecare cu etil fluid este de circa 97).

Reactorul pentru aromatizarea benzinei prin procedeul de dehidrogenare la presiune înaltă (fig. 71) are corpul de oțel cu pereți groși *1*, căptușit cu cărămidă de șamotă *2*. Pe grătarul *3* este așezat catalizatorul. Materia primă și gazul de recirculație circulă prin stratul de catalizator de sus în jos. Produsele de reacție se evacuează din aparat prin tubul central *4*. Dimensiunile aproximative ale aparatului sînt: diametrul interior 1,1 m, înălțimea, fără capace, circa 10 m, volumul de reacție circa 10 m³.

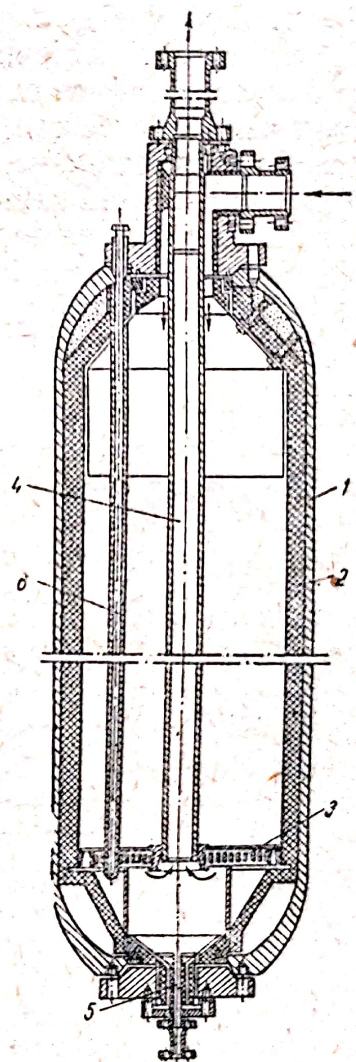


Fig. 71. Reactor pentru aromatizarea benzinei prin dehidrogenarea la presiune înaltă:

1 — corpul; *2* — căptușeală; *3* — grătar; *4* — tub central; *5* — tub pentru desfundarea prin suflare; *6* — locaș pentru cuplul termoelectric

7. RAFINAREA PRODUSELOR PETROLIERE

În majoritatea cazurilor, fracțiunile care se obțin prin distilarea sau prin cracarea țițeiului și a produselor petroliere nu pot fi folosite direct ca produse comerciale. Ele au culoare închisă, miros neplăcut, reacție acidă, sînt instabile (se modifică prin depozitare). Aceasta se explică prin prezența în fracțiuni a combinațiilor cu oxigen, în special a acizilor naftenici, a combinațiilor cu sulf, a diolefinelor, care se polimerizează ușor și care se rezinifică, cum și a rășinilor și asfalturilor. Pentru ca uleiurile de uns și carburanții să devină stabili și pentru a preveni coroziunea aparaturii și formarea de zgură, aceste impurități dăunătoare trebuie să fie îndepărtate.

Toate procedeele de rafinare a produselor petroliere care se folosesc în industrie se pot împărți în două grupe: 1) metode chimice și 2) metode fizico-chimice, dintre care cele mai importante sînt absorbția și adsorbția.

Metodele chimice se folosesc în industria petrolieră încă de la începuturile ei. Metodele fizico-chimice, care prezintă avantaje considerabile, au obținut o răspîndire largă în ultimii 10 ani.

Procedee chimice de rafinare

Rafinarea cu acid sulfuric. Acidul sulfuric concentrat nu reacționează la rece cu hidrocarburile parafinice și cu cele naftenice. Hidrocarburile aromatice reacționează lent cu acidul sulfuric, cu formare de acizi sulfonici. Hidrocarburile nesaturate dau esteri ai acidului sulfuric și produse de polimerizare și se îndepărtează parțial din produsul petrolier, în cursul procesului de rafinare. Diolefinele se polimerizează și se rezinifică. Rășinile și asfalturile dau cu acidul sulfuric diferite combinații, care se separă din produsul rafinat.

Pentru a reduce consumul de acid sulfuric și pentru a reduce la minimum pierderile de componenți valoroși ai produselor petroliere, acidul se introduce treptat, amestecîndu-l cu produsele care se rafinează. Rafinarea benzinelor cu acid sulfuric se face la temperatura obișnuită sau scăzută, deoarece, la ridicarea temperaturii, componenții valoroși ai carburantului — hidrocarburile aromatice și nesaturate, care au proprietăți antidetonante superioare — reacționează energic cu acidul.

Acidul folosit, împreună cu produsele rezultate prin reacția sa cu hidrocarburile, poartă denumirea de *gudron acid*. Acesta se separă din produsele rafinate prin decantare sau prin centrifugare.

În trecut, rafinarea cu acid sulfuric a benzinelor și a petrolului lampant se făcea în aparate cu funcționare periodică— vase cilindrice în care amestecarea substanțelor se făcea cu agitatoare sau cu ajutorul aerului comprimat. În prezent, au căpătat o largă răspîndire instalațiile cu funcționare continuă.

Aparatele pentru rafinarea continuă constau din vase de amestecare cu diafragmă sau cu injector. Ele au o capacitate de producție mare și dau posibilitatea folosirii mai depline a acidului sulfuric. În astfel de instalații se consumă de la 0,5% pînă la 1,0% acid sulfuric (raportat la greutatea benzinei). Pierderile de benzină de distilare primară sînt de circa 1%, iar la benzina de cracare — pînă la 5%.

Tratarea cu acid sulfuric a benzinei de cracare trebuie făcută cu atenție mare, datorită conținutului mare în hidrocarburi nesaturate, care reprezintă un component valoros al benzinei. Deoarece prin reacția dintre acidul sulfuric și olefine are loc polimerizarea acestora din urmă și, ca urmare, ridicarea temperaturii de distilare a benzinei de cracare, aceasta se supune — după rafinare — unei noi distilări.

Folosirea gudroanelor acide este o sarcină grea și foarte importantă. În trecut, gudroanele acide erau considerate deșeuri. În prezent, s-au elaborat și realizat o serie de metode de folosire a acestora (v. pag. 226); cu toate acestea, încă nu se întrebuințează cantități considerabile de gudroane.

Din gudroane se obține, de exemplu, acid sulfuric. În acest scop, gudroanele se diluează cu apă, se încălzesc la 60 °C și, acidul diluat, obținut după decantare, se concentrează. Masa organică a gudronului acid este folosită la fabricarea bitumului, la brichetarea combustibilului și în alte scopuri.

După rafinarea cu acid sulfuric, produsele petroliere conțin acid sulfuric liber, cum și acizi naftenici, fenoli, care nu s-au îndepărtat complet cu acidul sulfuric, acizi sulfonici și esteri ai acidului sulfuric. De aceea, după ra-

finarea cu acid sulfuric, urmează tratarea produselor petroliere cu alcalii, în special cu soluții diluate de hidroxid de sodiu. Consumul de alcalii este de circa 0,03%, raportat la greutatea produsului supus rafinării.

Rafinarea uleiurilor cu acid sulfuric și cu hidroxid de sodiu are loc, în funcție de viscozitatea uleiului, la 20 ... 60 °C, în vase cilindrice (agitatoare) cu fund conic; amestecarea substanțelor se face cu ajutorul aerului. Produsele de reacție se evacuează după decantare, pe la fundul agitatorului.

Datorită dificultăților inerente ale metodei de rafinare cu acid sulfuric (consum mare de reactivi, dificultăți la folosirea deșeurilor și altele) s-au făcut multe cercetări, al căror scop era înlocuirea acestui procedeu prin altul. Cîteva din procedeele elaborate s-au aplicat în industrie.

Procedee fizico-chimice de rafinare

Rafinarea prin adsorbție. În prezent, procedeele de rafinare prin adsorbție se întrebuințează pe scară largă, atît la rafinarea produselor albe (benzină de cracare, petrol lampant), cît și a uleiurilor. Ca adsorbanți se folosesc pămînturi decolorante, bauxitele și silicagelul. Aceste procedee se bazează pe ușurința adsorbției combinațiilor cu sulf, a celor cu oxigen, cum și a asfalturilor și a rășinilor. După gradul de adsorbție, hidrocarburile se clasifică în ordinea următoare:

Diolefine > Olefine > Aromatice > Naftenice > Parafinice

Adsorbția este însoțită de polimerizarea hidrocarburilor nesaturate, în special a diolefinelor.

După starea de agregare a produsului care se rafinează, procedeele de rafinare prin adsorbție se impart in procedee de rafinare în fază gazoasă și procedee de rafinare în fază lichidă.

Rafinarea în fază gazoasă se folosește la obținerea benzinei. Rafinarea benzinei de cracare termică se face în modul următor. Vaporii de benzină din coloana de rectificare a instalației de cracare trec direct într-un aparat cilindric care lucrează la presiuni pînă la 10 at și care are un grătar, pe care se află pămîntul decolorant sub formă de granule. Produsele formate prin polimerizarea diolefinelor, care au un punct de fierbere mai înalt, se separă de vaporii de benzină prin rectificare și reprezintă o cantitate de 0,5—0,8%, raportată la greutatea benzinei. Deoarece hidrocarburile aromatice și nesaturate nu reacționează în aceste condiții, benzina rafinată prin acest procedeu are proprietăți antidetonante mai înalte decît cea rafinată cu acid sulfuric. În afară de aceasta, rafinarea în fază gazoasă a benzinei de cracare este mai ieftină decît cea cu acid sulfuric.

Pentru rafinarea în fază gazoasă a benzinelor cu conținut mare în combinații cu sulf se folosesc adsorbanți care sînt, în același timp, catalizatori ai descompunerii combinațiilor cu sulf. Prezența în benzine a combinațiilor cu sulf nu numai că produce coroziunea motorului, dar reduce și capacitatea de amestecare cu plumbul tetraetil. Ca mase de contact se utilizează mai mult bauxitele și silicații de aluminiu. Rafinarea cu ajutorul silicaților de aluminiu se face la circa 400 °C, după schemele folosite la cracarea catalitică. După rafinare, conținutul în sulf al benzinelor de distilare primară se reduce pînă la 0,01%. Acest procedeu s-a dezvoltat în special o dată cu extinderea prelucrării țițeiurilor sulfuroase din „al doilea Baku".

Rafinarea în fază lichidă se folosește la rafinarea uleiurilor de uns și a produselor albe. Rafinarea se face prin amestecarea produsului cu adsor-

bantul (procedeul de contact) sau prin filtrarea printr-un strat fix de adsorbant.

La procedeul prin contact, pămîntul decolorant este bine amestecat cu produsul supus rafinării, după care amestecul se încălzește. Procesul durează circa o oră; pămîntul decolorant se separă prin filtrare. Produsul obținut este omogen.

La rafinarea prin procedeul filtrării, produsul petrolier este trecut printr-un turn umplut cu pămînt decolorant granulat. Pe măsura impurificării adsorbantului, capacitatea lui de adsorbție scade. Adsorbantul se regenerează, prin arderea depozitului format pe el.

Rafinarea cu solvenți selectivi. Aceste procedee sînt cele mai perfecte; la rafinarea uleiurilor se obțin produse de calitate superioară, iar pierderile de solvenți și de produse petroliere sînt foarte mici.

Primul care a propus procedeul separării amestecurilor de hidrocarburi cu ajutorul solvenților selectivi a fost A. M. Butlerov. Acest procedeu a obținut denumirea de fracționare la rece și a fost folosit la cercetarea produselor petroliere, fiind mai precis decît procedeul distilării.

Pentru rafinarea produselor petroliere sînt adecvați solvenții care dizolvă ușor impuritățile dăunătoare și, pe cît posibil, dizolvă greu componenții valoroși. Densitatea relativă a solventului trebuie să se deosebească net de cea a produsului de purificat, pentru ca separarea în straturi să fie ușoară. Solventul nu trebuie să se descompună în condițiile procesului de rafinare și nici în procesul de recuperare.

Ca solvenți s-a propus folosirea bioxidului de sulf lichid, a furfurolului, a fenolului, a nitro-benzenului, a eterului diclor-etilic, a amestecului de propan cu crezoli și fenoli etc.

Pentru rafinarea petrolului lampant, a uleiurilor de uns, a celor de transformator și a celor medicinale, se folosește *bioxidul de sulf* lichid.

Bioxidul de sulf este un gaz la temperatura obișnuită; la presiunea atmosferică se lichefiază la —10,1 °C; tensiunea de vapori este de 3,2 at la +20 °C. Hidrocarburile aromatice și cele nesaturate, cum și combinațiile cu sulf, sînt ușor solubile în bioxid de sulf lichid. Hidrocarburile saturate sînt insolubile în bioxid de sulf lichid.

Rafinarea se execută într-un amestecător care constă dintr-un vas cilindric, în care, pe la partea inferioară, este introdus produsul de rafinat (uleiul de uns), iar pe la partea superioară, bioxidul de sulf lichid. Lichidele, datorită diferenței dintre densități, se mișcă în contracurent. Prin partea de sus a amestecătorului se evacuează produsul rafinat, conținînd bioxid de sulf în soluție. Prin partea de jos, se evacuează „extractul" — soluția în bioxid de sulf a impurităților care erau conținute în ulei. În amestecător se menține o temperatură de circa —10 °C.

Restul aparaturii este destinat pentru recuperarea bioxidului de sulf și pentru utilizarea frigului antrenat din amestecător de către extract și produsul rafinat. Produsul rafinat, rece, trece printr-un schimbător de căldură, unde se încălzește, răcind uleiul care intră în amestecător și apoi trece în aparatele în care, prin încălzire, se separă bioxidul de sulf aflat în soluție.

Extractul trece, de asemenea, prin schimbătoarele de căldură în care se răcește bioxidul de sulf lichid care intră în amestecător, apoi intră în preîncălzitoare, unde se vaporizează. Bioxidul de sulf gazos se comprimă în compresor, se condensează în răcitorul cu apă și este reintrodus în proces.

În prezent, pentru rafinarea uleiurilor prin procedeul dizolvării selective se folosește pe scară largă *furfurolul* (aldehidă heterociclică din grupa furanului, lichid cu punctul de fierbere de 161,7 °C). Procesul se realizează într-o coloană verticală cu funcționare continuă, umplută cu inele, în care, prin partea de sus este introdus furfurolul, încălzit la circa 100 °C, iar prin partea de jos, în contracurent, produsul care se rafinează, încălzit la 75 °C.

Prin partea de jos se evacuează extractul, care constă dintr-o soluție în furfurol a componenților care trebuiau îndepărtați din ulei; prin partea de sus se evacuează produsul rafinat, care conține în soluție o cantitate oarecare de furfurol. Furfurolul se distilă din ambele soluții.

La obținerea uleiurilor vîscoase, a căror viscozitate se modifică în mică măsură la ridicarea temperaturii, se folosesc concomitent doi solvenți, dintre care unul dizolvă impuritățile dăunătoare, iar celălalt, componenții valoroși ai uleiului. Solvenții folosiți în acest scop sînt: *propanul lichid și un amestec de fenol cu crezoli*. Propanul este solventul uleiului. Punctul de fierbere al propanului este —42,3 °C, al fenolului este 182,2 °C, al m-crezolului 201,1 °C și al p-crezolului 202,3 °C.

Extracția se execută la presiunea de 20 at. Rafinatul conține circa 55% propan și 21% fenol; extractul conține 73% fenoli și 20% propan.

Pentru îndepărtarea din ulei a substanțelor asfaltoase și rășinoase se folosește, de asemenea, propanul. Uleiul se dizolvă în el, iar asfaltul și rășinile se depun din soluție.

Procedeul dizolvării selective se folosește și pentru deparafinarea uleiurilor. În acest scop, se alege un solvent pentru ulei, solvent care dizolvă greu parafina. Cristalele de parafină și cerezină, care se depun din soluție, se separă ușor prin filtrare sau prin centrifugare. Amestecul de hidrocarburi solide care se separă (petrolatum) conține o cantitate mică de ulei.

In prezent, pentru deparafinare se folosește ca solvent în special un amestec de metil-etil-cetonă cu benzen și toluen. Pentru deparafinare se poate folosi și propanul; în felul acesta, devine posibilă efectuarea deparafinării și dezasfaltizării, concomitent cu rafinarea.

Stabilizarea carburanților prin adăugare de antioxidanți (inhibitori)

Produsele petroliere, în special cele obținute prin cracare, pe lîngă substanțe rășinoase, conțin și substanțe puțin stabile, de exemplu diolefine, care în timpul depozitării formează rășini, datorită reacțiilor de oxidare și de polimerizare.

Se cunosc multe substanțe care pot fi folosite ca inhibitori ai oxidării benzinei de cracare sau ai uleiurilor pentru izolatoare și ai uleiurilor de uns. Mulți fenoli, multe amine aromatice și în special amino-fenolii, de exemplu monobenzil-amino-fenolul, butil-p-amino-fenolul și alții, sînt antioxidanți activi ai benzinelor de cracare. Adăugarea în carburanți a unor sutimi sau chiar miimi de procent din aceste substanțe este suficientă pentru a preveni formarea rășinilor în decurs de multe luni. Fracțiunea de gudroane din lemn cu limitele de fierbere 240 . . . 300 °C, obținută din speciile de foioase, este un bun antioxidant pentru benzina de cracare.

Importanța economică a acestui procedeu de stabilizare a benzinei este foarte mare, deoarece substanțele care formează rășini se îndepărtează, de obicei, din produsele petroliere, prin procedeele de rafinare descrise anterior, în special din benzina de cracare prin rafinare cu acid sulfuric, urmată de o a doua distilare, ceea ce necesită instalații speciale și o mare cantitate de acid sulfuric și de alți reactivi.

Introducerea stabilizantului în produsele de cracare permite o mărire a randamentului de produse finite și o reducere a consumului de acid sulfuric și de alți reactivi.

Antioxidanții se adaugă de asemenea și în uleiuri, în special în uleiurile de transformatoare și de turbine.

Îmbunătățirea calității uleiurilor cu ajutorul aditivilor

Dezvoltarea construcției de mașini pune condiții tot mai severe uleiurilor de uns. Pentru satisfacerea acestor condiții, afară de rafinare, pentru eliminarea componenților nedoriți, în ulei se adaugă aditivi care îmbunătățesc una dintre proprietățile sau chiar o serie de proprietăți ale uleiurilor (v. pag. 220).

Uzura pieselor motorului este provocată în măsură considerabilă de comportarea uleiului la temperaturi joase. O mare răspîndire au obținut aditivii care scad punctul de congelare al uleiurilor. Ca aditivi pentru scăderea punctului de congelare se folosește, în proporție de 1%, raportată la greutatea uleiului, produsul de condensare al parafinei clorurate, cu naftalina.

Pentru menținerea viscozității uleiului la ridicarea temperaturii se folosesc, de exemplu, produsele de polimerizare a izobutilenei, cu greutatea moleculară de 12 000—20 000.

Uleiurilor li se adaugă detergenți, care permit trecerea zgurii în stare de mare dispersie și îndepărtarea ei. Printre acestea sînt, de exemplu, sărurile acizilor naftenici și ale acizilor sulfonici.

8. HIDROGENAREA COMBUSTIBILILOR SOLIZI ȘI LICHIZI ȘI A GUDROANELOR

Teoria procesului

Benzinele conțin, la 100 g carbon, circa 17 g hidrogen; gudroanele de semicocsificare — de la 7,5 pînă la 11,5 g — iar ligniții și huilele puțin mai mult decît 4 g (conținutul în hidrogen este indicat fără a se ține seamă de hidrogenul care intră în compoziția apei, a hidrogenului sulfurat și a amoniacului). Din această confruntare se vede că pentru obținerea benzinei se cere un combustibil solid și gudroane bogate în hidrogen (hidrogenate). Pe această cale se pot obține, de asemenea, carburanți și combustibili pentru cazane, din țițeiurile grele și din păcură, bogate în sulf. Procesele de hidrogenare decurg, în prezența catalizatorilor, la temperaturi și presiuni înalte.

La hidrogenarea acestor materii prime complexe și variate în ce privește compoziția chimică, adiția hidrogenului este însoțită de reacții de descompunere a substanțelor cu greutate moleculară mare. Spre deosebire de cracarea produselor petroliere, la hidrogenare reacțiile de condensare nu joacă nici un rol, deoarece, în prezența hidrogenului, legăturile libere, care se formează în urma scindării moleculei, sînt saturate. Combinațiile inițiale se transformă aproape complet în substanțe cu greutate moleculară mică.

Randamentul de produse lichide, restul condițiilor fiind identice, depinde de conținutul în hidrogen al materiei inițiale. Această dependență este reprezentată în fig. 72. La hidrogenarea cărbunilor cu un conținut în hidrogen peste 6,1% se obține un randament mare de produse lichide. Capacitatea de hidrogenare a cărbunelui se micșorează o dată cu îmbogățirea în carbon; pentru hidrogenarea cărbunelui este necesară „solubilizarea“

sa. Pentru „solubilizare", cărbunele mărunțit este amestecat cu ulei obținut la distilarea produselor de hidrogenare și care constă în special din hidrocarburi cu temperatura de fierbere de peste 300...320 °C. La încălzirea sub presiune, în prezența hidrogenului, a pastei obținute, are loc depolimerizarea substanțelor macromoleculare și formarea unor soluții coloide și a unor soluții adevărate. „Solubilizarea" este prima treaptă a procesului de hidrogenare, după care urmează reacții paralele și consecutive de hidrogenare și de scindare (depolimerizare).

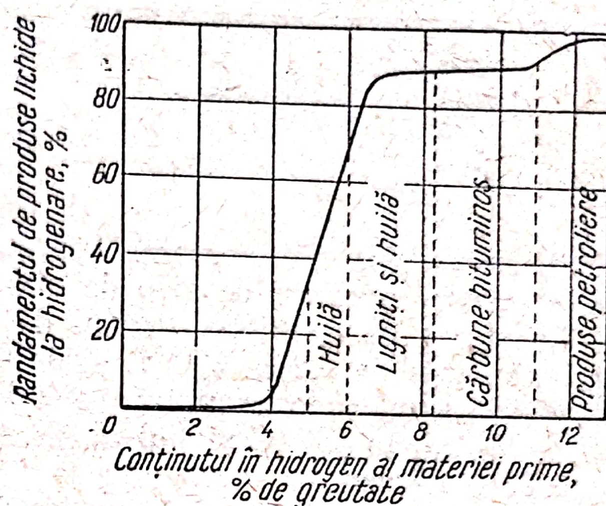
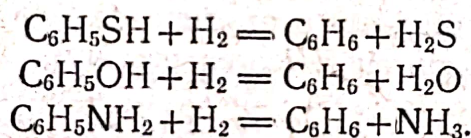


Fig. 72. Randamentul de produse lichide la hidrogenare, în funcție de conținutul în hidrogen al substanței inițiale

Procesele de hidrogenare a cărbunilor, a gudroanelor și a țițeiurilor, sînt asemănătoare din punct de vedere chimic, cu deosebirea că, la hidrogenarea substanțelor lichide, treapta dizolvării dispare.

În condițiile procesului, combinațiile cu oxigen, cu sulf sau cu azot, reacționează cu hidrogenul, formînd hidrocarburi și, respectiv, hidrogen sulfurat, apă și amoniac, de exemplu:



$$C_6H_5SH + H_2 = C_6H_6 + H_2S$$
$$C_6H_5OH + H_2 = C_6H_6 + H_2O$$
$$C_6H_5NH_2 + H_2 = C_6H_6 + NH_3.$$

De aceea, produsele obținute prin hidrogenarea distructivă conțin cantități extrem de mici de combinații cu sulf, cu oxigen și cu azot. Procedeul de hidrogenare distructivă se poate folosi în special pentru îndepărtarea combinațiilor cu sulf, din produsele petroliere.

Cercetarea din punct de vedere termodinamic a procesului, care este compus din reacții de diferite tipuri, la care iau parte un număr mare de substanțe, este dificilă. Reacțiile de hidrogenare propriu-zisă decurg cu degajare de căldură și cu reducere de volum. La coborîrea temperaturii și ridicarea presiunii, echilibrul se deplasează în sensul formării de produse de hidrogenare.

Căldura care se dezvoltă la hidrogenarea hidrocarburilor are următoarele valori (în cal/mol):

Olefine (de la 1-amilenă la 1-eicozilenă)	30 000
Ciclohexilenă	28 600
Ciclooctilenă	23 500
Benzen	49 800
Toluen	48 900

La hidrogenarea huilei se degajă circa 450 kcal la 1 kg de cărbune transformat.

În tabela 14 sînt indicate datele privind gradul de hidrogenare la starea de echilibru a olefinelor, la presiunea de 1 ata.

La starea de echilibru, randamentele de produse de hidrogenare a olefinelor scad cu mărirea greutății lor moleculare (restul condițiilor fiind

Tabela 14

Gradul de hidrogenare a olefinelor la starea de echilibru la presiunea de 1 ata

Temperatura, °C	Gradul de hidrogenare, %			
	etilenă	1-butilenă	1-hexilenă	1-octilenă
380	99,2	93,2	89,2	80,6
430	98,2	86,3	75,2	57,5
480	95,2	75,0	52	10
730	48,7	—	—	—

identice). Pentru hidrogenarea hidrocarburilor mai grele este necesar să se folosească presiuni de sute de atmosfere.

La starea de echilibru, gradul de hidrogenare al vaporilor de benzen, la 1 ata, este de 0,2 la 350 °C și de 0,0 la 450 °C. Pentru a deplasa echilibrul în sensul ciclohexanului, la 400 °C este necesară o presiune de ordinul a 100 at; la 500 °C și 140 at, în amestecul de echilibru se mai găsește încă 19% benzen.

Hidrogenarea cărbunelui are loc la presiuni de 200—700 at. O dată cu creșterea conținutului în carbon a materiei prime se cere o presiune mai înaltă; cea mai joasă presiune este necesară pentru hidrogenarea gudronului rezultat la semicocsificare. Această relație este reprezentată în figura 73. Pentru hidrogenarea cărbunilor cu un conținut redus în hidrogen, sînt necesare presiuni de 700 at; la un conținut ridicat în hidrogen al materiei prime este suficientă o presiune de 200 at.

Viteza procesului crește cu ridicarea presiunii. Temperatura minimă la care are loc reacția este de circa 320 °C. In instalațiile industriale, hidrogenarea se execută la 380 . . . 490 °C. O dată cu ridicarea temperaturii cresc vitezele, atît ale reacției de hidrogenare, cît și ale reacțiilor de scindare. Cu cît temperatura va fi mai înaltă, cu atît mai intens vor decurge reacțiile de scindare, ridicîndu-se randamentul de produse ușoare, printre care și cele gazoase. La temperaturi mai înalte capătă importanță și reacțiile de polimerizare și de condensare, care duc la formarea de produse solide. Aceste reacții sînt cu totul nedorite, în special pentru că depunerea de produse solide pe catalizator provoacă scăderea activității acestuia.

Pe măsura decurgerii procesului de hidrogenare, randamentul de benzină și de petrol (fracțiuni care distilă pînă la 300 °C) crește, atingînd un maxim, după care scade, în timp ce randamentul de substanțe gazoase crește. Această regulă este tipică pentru reacțiile complexe, consecutive, și este reprezentată în fig. 74. Prin comparare cu curba decurgerii procesului de cracare se vede că, în prezența hidrogenului, formarea de benzină decurge, în prima treaptă, mai încet decît la cracare. Totuși, la hidrogenarea distructivă, randamentul maxim de benzină este mai mare decît la cracare și continuă încă să crească în intervalul în care, la cracare, el a început să scadă simțitor.

Este necesar ca hidrogenarea să aibă loc în minimum două trepte. In prima treaptă are loc „dizolvarea“ cărbunelui, hidrogenarea și scindarea, cu formarea produsului intermediar — uleiul mediu. El se separă din produsele lichide formate în prima treaptă, numită treapta de hidrogenare în fază lichidă, și se supune apoi prelucrării în treapta a doua (treapta de hidrogenare în fază vapori). In această treaptă se formează benzina.

Procesul de hidrogenare are loc cu folosirea de catalizatori care accelerează reacția de hidrogenare. Cracarea, în condițiile date, poate fi privită ca un proces pur termic. Cei mai activi catalizatori de hidrogenare s-au dovedit a fi catalizatorii de molibden, de wolfram și de fier, cu dife-

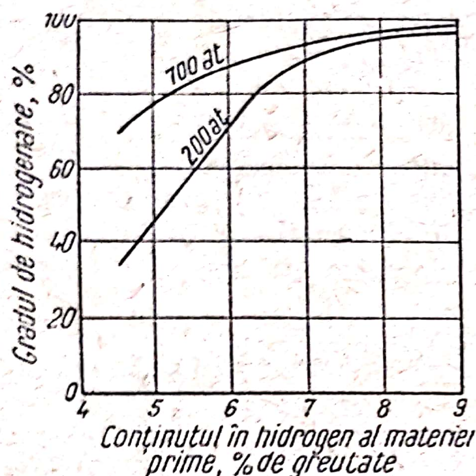


Fig. 73. Variația gradului de transformare a cărbunelui în funcție de conținutul în hidrogen al materiei prime, la diferite presiuni, în procesul de hidrogenare

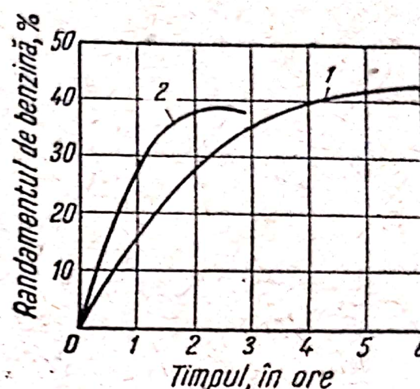


Fig. 74. Decurgerea proceselor de hidrogenare (1) și de cracare (2)

rite adaosuri (activatori). Catalizatorii de fier sînt mult mai puțin activi, însă, prin ridicarea presiunii, diferența de activitate a catalizatorilor devine mai mică și, de aceea, în instalațiile care funcționează la presiuni înalte (700 at) se folosesc catalizatori de fier. Alegerea catalizatorului depinde și de felul materiei prime. Astfel, cărbunii mai tineri se hidrogenează suficient de repede și în prezența unor catalizatori mai puțin activi.

De obicei, se supun hidrogenării materii prime care conțin combinații cu sulf. Catalizatorii mai sus enumerați, sub formă de combinații ale lor cu sulful, sînt stabili, spre deosebire de alți catalizatori de hidrogenare cunoscuți, de exemplu platina.

În prima treaptă a hidrogenării nu se pot folosi catalizatori în strat imobil, din cauza scăderii rapide a activității lor, datorită depunerii de substanțe solide pe suprafața lor. Catalizatorul se introduce, în stare fin divizată, direct în pasta introdusă la hidrogenare și se amestecă în stare de suspensie, împreună cu materialul supus hidrogenării. La folosirea de catalizatori scumpi (wolfram, molibden), după separarea produselor de hidrogenare, aceștia se reîntorc în proces, adăugîndu-li-se catalizator proaspăt. Prin aplicarea acestui procedeu, activitatea catalizatorului care circulă în aparat se menține la un nivel constant. Totuși, deoarece pierderile de catalizator sînt mari, iar procedeele de regenerare sînt complicate, la hidrogenarea în fază lichidă se preconizează folosirea de catalizatori mai ieftini, care nu se supun regenerării. Un astfel de catalizator ar fi, de exemplu, protoxidul de fier, în amestec cu sulfat de fier și cu sulfură de sodiu. Amestecul se introduce în pastă în cantitate de circa 4%, raportată la greutatea cărbunelui. Consumul de catalizator se reduce o dată cu mărirea gradului său de diviziune. La hidrogenarea produselor cu temperaturi de fierbere înalte, distilate în vid, cum și în a doua treaptă de hidrogenare, catalizatorul se folosește sub formă de granule (în strat

imobil). În acest caz este indicat să se folosească, de exemplu, sulfura de wolfram pe suport de oxid de aluminiu activ. Durata de folosire a catalizatorului este pînă la 5 ani.

Procesul tehnologic al hidrogenării cărbunelui mineral, schema și aparatura

Schema aparaturii pentru prima treaptă a procesului este reprezentată în fig. 75. Procesul se realizează la presiunea de 200 pînă la 700 at, la temperatura de 480...490 °C și cu un exces de hidrogen care circulă prin instalație. Ca materie primă se utilizează cărbunele și hidrogenul (procedeele de obținere a hidrogenului sînt descrise în cap. X). Hidrogenul

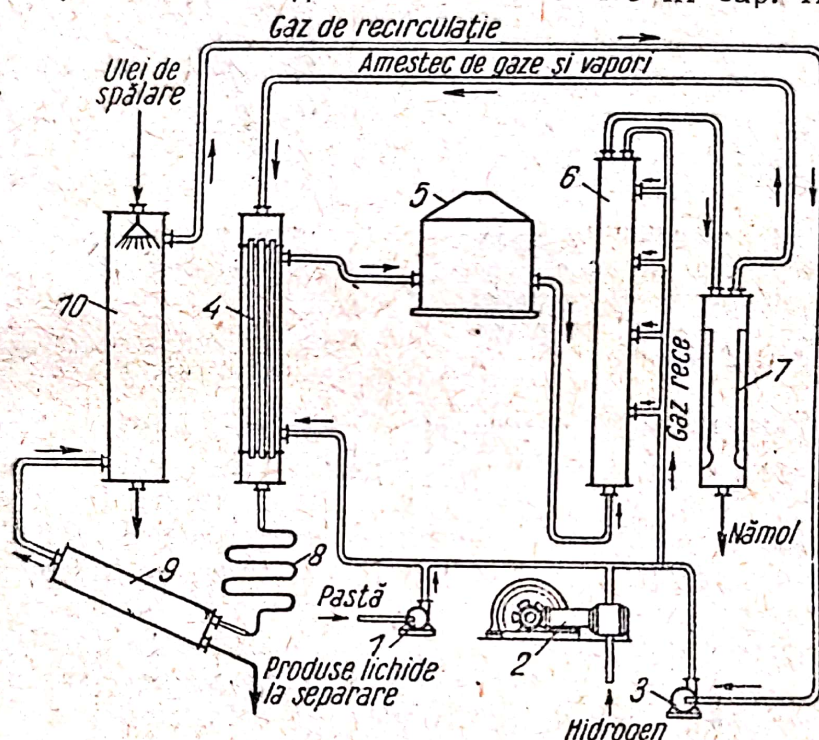


Fig. 75. Schema hidrogenării cărbunelui (treapta fazei lichide):
1 — pompă pentru pastă; *2* — compresor pentru hidrogen; *3* — pompă de recirculație; *4* — schimbător de căldură; *5* — cuptor tubular; *6* — coloană de reacție; *7* — separator; *8* — răcitor cu apă; *9* — separator de gaz; *10* — coloană de spălare

trebuie să conțină cît mai puține impurități (azot, hidrocarburi) și acestea să nu ia parte la reacție, deoarece la recirculare va avea loc acumularea lor în circuit. Cărbunele se sfărîmă și se macină în concasoare (cu ciocane sau cu valțuri) și în mori cu bile, pînă la granule avînd dimensiuni de la 0,01 pînă la 0,1 mm. În cursul procesului de măcinare a cărbunelui, acesta este amestecat cu catalizatorul de fier și cu ulei greu. Pasta obținută este împinsă cu pompa *1*, cu presiunea necesară reacției, în agregatul de hidrogenare. Umiditatea cărbunelui măcinat, care este folosit la pregătirea pastei, nu trebuie să depășească 3%. Hidrogenul proaspăt se comprimă pînă la presiunea de regim, cu ajutorul compresoarelor *2*. Se instalează, de exemplu, compresoare cu șase trepte, cu un debit de hidrogen de 15 000 m³N/h. Gazul recirculat este împins în instalație de pompele de recirculație *3*, cu un debit de gaz de 65 000 m³N/h.

Materia primă se încălzește în schimbătoarele de căldură *4* și în cuptorul tubular *5*. Temperatura de încălzire se alege astfel (ținînd seama de

căldura de reacție), încît în coloana de reacție *6* temperatura să nu se ridice peste maximul admis (circa 490 °C). De obicei, această temperatură se menține în jurul lui 440 °C. Pentru reglarea temperaturii în coloană, o parte din gaz (25—50%) este pompat direct în coloana de reacție, evitînd schimbătorul de căldură și cuptorul. În agregat sînt cuprinse pînă la trei schimbătoare de căldură și trei-patru coloane de reacție, prin care materialul de prelucrat trece consecutiv. Apoi, amestecul ajunge în separatorul cald, în care, la temperatură și presiune ridicată, se separă nămolul, care constă din produsele grele de reacție, din părțile minerale ale combustibilului, din catalizator și din o parte din cărbunele care nu a reacționat. Amestecul de gaze și vapori este răcit la 50 °C, în schimbătoarele de căldură *4* și în răcitorul cu apă *8*, și trece în separatorul de gaz *9*, unde se separă gazele. Condensatul se destinde pînă la presiunea atmosferică și trece în instalația de distilare, care constă din cuptor tubular, coloană de rectificare și aparatură auxiliară. Produsele lichide se separă, obținîndu-se „fracțiunea largă" și uleiul greu; limita superioară de distilare a fracțiunii largi este 300 ... 320 °C. Fracțiunea largă servește ca materie primă pentru hidrogenare, în treapta a doua.

Nămolul conține pînă la 25% substanțe solide. Prin centrifugare, el se separă în ulei greu și în reziduu care trece în instalația de semicocsificare. Din gudronul rezultat la semicocsificare se obține ulei greu și o fracțiune care se unește cu fracțiunea largă. Reziduurile de cenușă, care conțin 50% materiale combustibile, se folosesc pentru ars.

Uleiul greu, obținut la separarea produselor de hidrogenare, nămolul și gudronul, se îndreaptă spre pregătirea pastelor, deci ele circulă prin instalație.

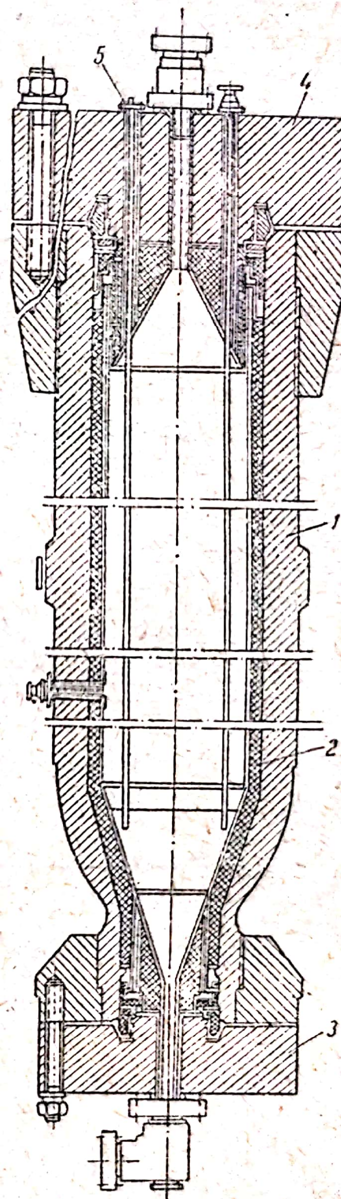


Fig. 76. Coloană pentru hidrogenarea în fază lichidă: *1* — corp; *2* — căptușeală; *3* și *4* — capace; *5* — locaș pentru termocuplu

Gazele separate în separatorul de gaz, în afară de hidrogen, conțin și hidrocarburi, oxid de carbon, bioxid de carbon, azot, hidrogen sulfurat, amoniac (compoziție aproximativă: 70% hidrogen, 20% hidrocarburi, 10% restul de substanțe). La hidrogenare, se formează hidrocarburi gazoase în cantități pînă la 18%, în raport cu greutatea cărbunelui. Înainte de a se reintoarce în circuit, gazul se spală cu ulei sub presiune; cu această ocazie se extrage, prin spălare, o mare parte din hidrocarburi. Apoi, prin pompele de recirculare, gazul este împins înapoi în instalație.

În fig. 76 este reprezentată coloana de reacție pentru hidrogenare la presiunea de 700 at (înălțimea coloanei 18 m, grosimea pereților corpului

circa 200 mm, diametrul interior 1 m, greutatea, inclusiv umplutura, circa 150 t). Interiorul pereților coloanei este căptușit cu cărămidă refractară. Amestecul de reacție circulă în coloană de jos în sus.

Fracțiunea largă se supune prelucrării în fază gazoasă, în condiții asemănătoare acelora care sînt create în prima treaptă a hidrogenării: presiunea de la 200 pînă la 700 at, temperatura de la 360 pînă la 460 °C, exces de hidrogen. Drept catalizatori se utilizează combinațiile molibdenului sau ale wolframului. Schema tehnologică și construcția aparatelor pentru prima și cea de-a doua treaptă sînt asemănătoare. Coloanele de reacție sînt prevăzute în interior cu șase-șapte rafturi — grătar, pentru catalizator. Vaporii de hidrocarburi, în amestec cu hidrogenul, trec prin coloană de sus în jos. Excesul de căldură se evacuează prin introducerea gazului rece de recirculație, la fiecare grătar. Produsele lichide, care se formează la hidrogenarea în fază vapori, se separă în fracțiuni de benzină și ulei mediu, care se reîntorc în coloană.

Bilanțul materialelor la hidrogenarea huilei este reprezentat, în formă simplificată, în fig. 77.

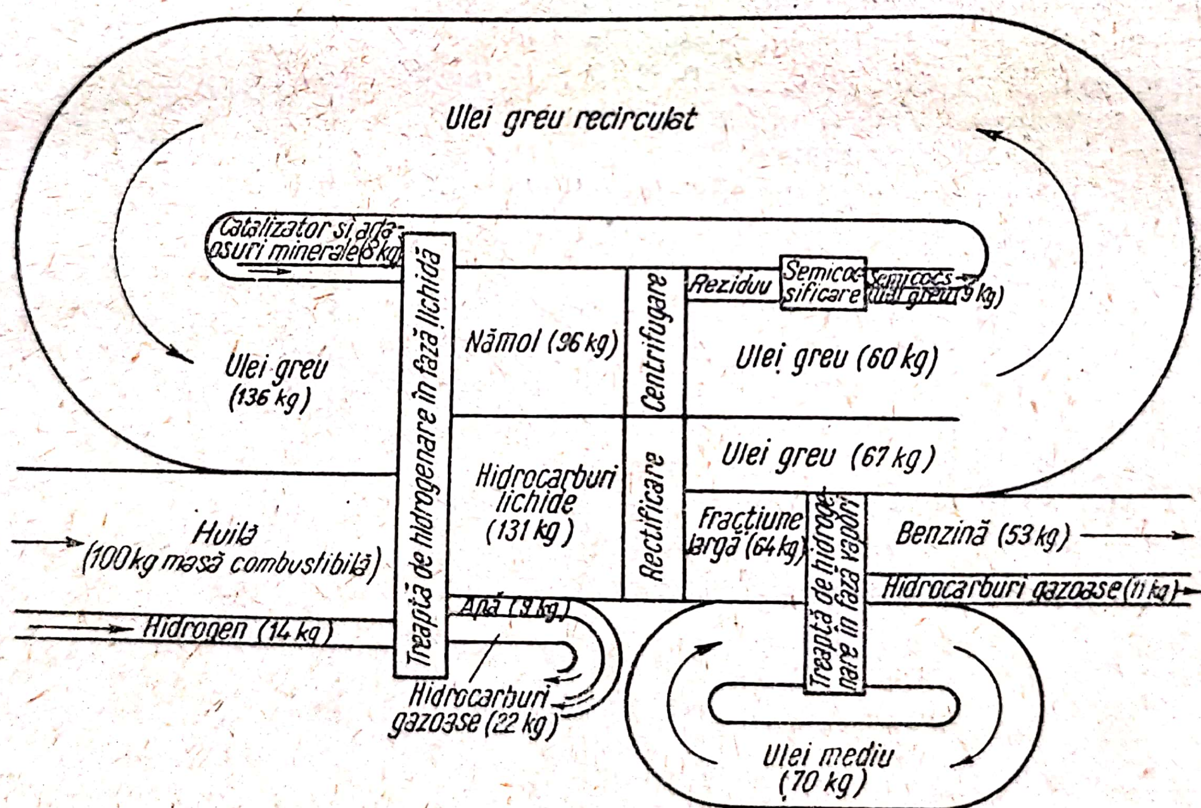


Fig. 77. Bilanțul materialelor la hidrogenarea huilei (pentru 100 kg de masă combustibilă)

Schemele proceselor de hidrogenare și construcțiile aparatelor sînt asemănătoare schemelor și aparaturii pentru sinteza amoniacului (v. cap. XI), a alcoolului metilic și a alcoolilor superiori, ceea ce se explică prin similitudinea condițiilor fizico-chimice. Toate aceste procese sînt exotermice, au loc la presiuni de sute de atmosfere și la temperaturi

de 400...500 °C; randamentul la o singură trecere este mic, din cauza imposibilității deplasării echilibrului, sau datorită formării de produse secundare; produsele se separă de substanțele care nu au reacționat și care se reintorc din nou în proces.

BIBLIOGRAFIE

1. *D. I. Mendeleev*, Opere, Vol. X, Țițeiul, Ed. Acad. de Științe a U.R.S.S., 1949.
2. *I. M. Gubkin*, Studiul țițeiului, ONTI, 1937.
3. *S. S. Nametkin*, Chimia țițeiului, ONTI, 1939.
4. *S. R. Serghienko*, Rolul savanților și inginerilor ruși în dezvoltarea chimiei și a tehnologiei țițeiului, Gostoptehizdat, 1949.
5. *A. F. Dobrianski*, Bazele științifice ale cracării țițeiului, ONTI, 1935.
6. *A. D. Petrov*, Studiul chimiei carburanților și uleiurilor de uns, Ed. Acad. de Științe a U.R.S.S., 1941.
7. *S. N. Obreadcikov*, Tehnologia țițeiului, partea a II-a, Gostoptehizdat, 1947.
8. *N. I. Cernojukov*, Tehnologia țițeiului, partea a III-a Gostoptehizdat, 1948.
9. *A. F. Plate*, Aromatizarea catalitică a hidrocarburilor, Ed. Acad. de Științe a U.R.S.S., 1948.
10. *S. N. Obreadcikov*, Fabricarea combustibililor pentru motoare, Gostoptehizdat, 1949.
11. *I. B. Rapaport*, Combustibilii lichizi sintetici, partea I, Gostoptehizdat, 1949.
12. *S. K. Lalabekov* și *L. G. Nersesov*, Scheme tehnologice ale proceselor moderne de prelucrare a țițeiului, Gostoptehizdat, 1950.
13. *N. I. Cernojukov, S. E. Krein* și *B. V. Losikov*, Chimia uleiurilor minerale, Gostoptehizdat, 1951.
14. *S. V. Adelson*, Calculul tehnologic al cuptoarelor de distilare a țițeiului, Gostoptehizdat, 1952.
15. Proprietățile fizico-chimice ale hidrocarburilor individuale. Sub redactarea lui M. D. Tiliceev, Gostoptehizdat, fasc. 1, 1945; fasc. 2, 1947; fasc. 3, 1951.

CAPITOLUL IX

GAZIFICAREA COMBUSTIBILULUI SOLID

Prin gazificarea combustibilului se înțelege procesul transformării lui în gaze combustibile, prin oxidarea părții sale organice cu oxigen sau cu combinații cu oxigen (vapori de apă sau bioxid de carbon). Ca rezultat al gazificării se obține gazul de generator și reziduul solid care conține cenușa combustibilului și combinațiile organice nereacționate. Aparatele folosite pentru gazificare se numesc *gazogene*.

Gazificarea combustibilului este un procedeu de transformare a combustibilului solid în combustibil gazos; de asemenea, este prima treaptă a prelucrării chimice a combustibilului pentru fabricarea produselor sintetice — amoniac, alcooli, combustibil lichid etc.

Combustbilul gazos, în comparație cu cel solid, prezintă o serie de avantaje. El arde complet, nu dă reziduuri solide, procesul de ardere este ușor de reglat. La arderea combustibilului gazos este necesar numai un foarte mic exces de aer, datorită cărui fapt se obține o temperatură înaltă, care poate fi ridicată și mai mult, prin preîncălzirea gazului combustibil. În afară de aceasta, gazul poate fi transportat la distanțe mari, prin conducte, cu un consum redus de energie pentru transport și fără să se folosească mijloace de transport pe uscat și pe apă.

Combustibilul gazos se folosește în cuptoarele industriale — metalurgice, de sticlă, ceramice etc. — drept combustibil de cazane și de motoare și, de asemenea, drept combustibil pentru uzul casnic.

Se pot gazifica toate formele de combustibil solid natural și artificial — lemn, paie, turbă, ligniți, huilă, antracit, șisturi bituminoase, cărbune de lemn, semicocs, cocs. Gazificarea reprezintă un procedeu universal de transformare a oricărui combustibil, printre care și a celor de calitate inferioară, în combustibili gazoși de calitate superioară. În același timp, procedeul gazificării dă posibilitatea folosirii unor resurse uriașe de combustibil solid ca materie primă pentru produsele de sinteză. Înainte, în acest scop se folosea în special cocsul. În ultimul timp se dezvoltă rapid procedeele de obținere a materiilor prime pentru industriile de sinteză pe calea gazificării ligniților, a turbei, a lemnului, a șisturilor bituminoase.

Compoziția gazului de generator depinde de tipul combustibilului gazificat, de natura oxidantului și de condițiile în care are loc procesul. În funcție de compoziția amestecului suflat peste combustibil, se obține gaz de aer, gaz de aer și de apă, gaz de apă, gaz de apă și de oxigen. Se numește *gaz de aer* gazul care se obține prin acțiunea oxigenului din aer asupra combustibilului. Aerului i se adaugă de obicei o cantitate oarecare de vapori de apă, în care caz se obține *gazul de apă și de aer*. Gazul de apă se obține prin acțiunea vaporilor de apă asupra combustibilului, iar

gazul de apă și de oxigen se obține prin acțiunea unui amestec de vapori de apă și oxigen asupra combustibilului.

În Uniunea Sovietică s-au făcut mari progrese în domeniul perfecționării proceselor de gazificare a combustibilului solid. Pe baza cercetărilor făcute și a realizărilor inventatorilor fruntași în producție, intensitatea de funcționare a gazogenelor s-a mărit considerabil. S-au realizat noi construcții de gazogene de capacitate mare, mecanizate și cu comandă automată. S-a lărgit baza de materii prime pentru gazificare, s-au elaborat procedee care permit gazificarea oricărui tip de combustibil, cu obținerea de gaze cu compoziția dorită. Acestea sînt procedeele de gazificare cu suflare de abur și oxigen, sub presiune ridicată, cu folosirea materiei prime puternic încălzite și procedeele de gazificare a combustibilului fin divizat.

La dezvoltarea gazificării combustibilului solid, o mare importanță are aplicarea ideii lui D. I. Mendeleev, de gazificare subterană a cărbunelui, care a fost realizată pentru prima dată în U.R.S.S. în anul 1935. Cercetările tehnico-științifice ale savanților sovietici au permis să se creeze procesul industrial de gazificare subterană.

La Congresul al XVIII-lea al P.C. (b) al U.R.S.S., în urma referatului ținut de tovarășul V. M. Molotov despre cel de-al treilea plan cincinal al U.R.S.S. s-a pus problema lărgirii tot mai mari a procesului de gazificare a tuturor formelor de combustibil.

Directivele Congresului al XIX-lea al P.C.U.S. cu privire la cel de-al cincilea plan cincinal de dezvoltare a U.R.S.S., pe anii 1951—1955, prevăd dezvoltarea continuă a industriei gazelor, mărirea producției de gaze din cărbune și șisturi și lărgirea folosirii lor drept combustibil pentru automobile, pentru uzul casnic și pentru obținerea de produse chimice.

Gazele naturale, cele de cocserie și de generator, capătă o importanță tot mai mare, drept combustibil și drept sursă de materie primă pentru industria chimică.

1. PRINCIPIILE FIZICO-CHIMICE ALE GAZIFICĂRII COMBUSTIBILULUI

Gazificarea se face în cea mai mare parte în aparate cu funcționare continuă (fig. 78), în care procesul are loc în urma circulației, de jos în sus, a curentului de oxidare, prin stratul de combustibil. Combustibilul se deplasează în contracurent față de curentul de aer. Cenușa formată este îndepărtată în mod continuu (de exemplu, prin rotirea grătarului) în cenușar, din care este evacuată periodic.

Pe măsura deplasării sale, combustibilul suferă o serie de modificări. În zona superioară, la contactul combustibilului cu gazul de generator are loc uscarea sa. În zona medie se creează condiții apropiate de acelea care se mențin în cuptoarele pentru piroliza combustibilului solid, cu încălzire interioară (pag. 179). Aici are loc semicocsificarea și apoi cocsificarea combustibilului. În zona inferioară, combustibilul reacționează cu oxidantul; aceasta este zona gazificării combustibilului. Pe grătar se găsește un strat de cenușă, care se răcește cu ajutorul curentului de aer suflat, care pătrunde în generator. Gazul, care s-a format în partea inferioară, antrenează din generator produsele rezultate prin cocsificare și prin semicocsificare, ca și vaporii de apă. La gazificarea cărbunelui de lemn și a cocsului se obțin gaze care nu conțin materii volatile de piroliză.

Gazificarea combustibilului solid este un proces eterogen, care are loc între substanțele gazoase și solide. Procesele de acest tip joacă un rol foarte mare în industria chimică, de exemplu, la fabricarea acidului sulfuric (la prăjirea piritei), la fabricarea clorurii de var (clorurarea varului stins), în metalurgie (la prăjirea minereului).

Reacția dintre cărbune și oxigen a atras încă de mult atenția cercetătorilor. Înainte se considera că produsul primar al reacției este bioxidul de carbon. Conform acestei teorii, oxidul de carbon care se găsește în produsele de ardere se formează ca rezultat al reacției dintre bioxidul de carbon și carbon. Totuși, au fost stabilite date care sînt în contradicție cu aceste păreri; oxidul de carbon a fost identificat ca produs al unor reacții care au avut loc în condiții în care s-ar putea considera exclusă posibilitatea reducerii bioxidului de carbon. Apoi, a obținut răspîndire teoria formării primare a oxidului de carbon, care se oxidează, în continuare, cu oxigen, în bioxid de carbon. Însă și această teorie a fost părăsită. S-a demonstrat experimental că drept rezultat al reacției carbonului cu oxigenul se formează simultan, ca produse primare, atît oxidul cît și bioxidul de carbon. Proporțiile cantitative dintre ambele produse formate depind de condițiile în care are loc procesul. De exemplu, reacția la suprafața unui fir de cărbune, în vid înaintat, decurge la temperaturi pînă la 1 200 °C, cu obținerea atît a bioxidului cît și a oxidului de carbon, în diferite proporții, iar la temperaturi mai înalte decît 1 600 °C — cu formare — în special — de oxid de carbon.

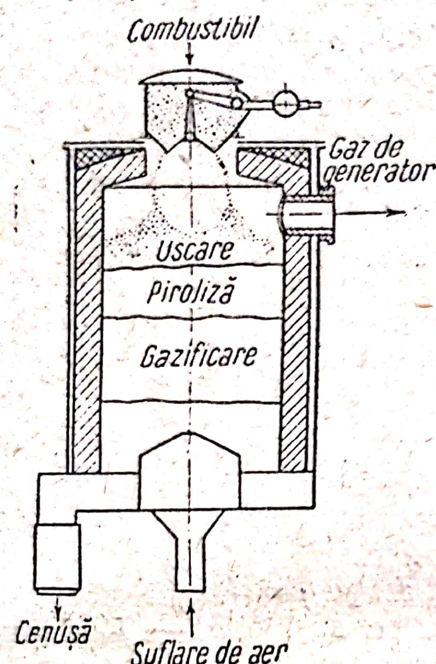


Fig. 78. Schema procesului de gazificare în generatorul cu contracurent

Cercetătorii sovietici M. K. Grodzovski și Z. F. Ciuhanov au arătat că la o mărire considerabilă a vitezei curentului de aer, în comparație cu vitezele obișnuite pentru gazogene industriale, produsul primar principal rezultat prin gazificare este oxidul de carbon.

Formarea simultană atît a bioxidului cît și a oxidului de carbon se poate explica prin aceea că prima treaptă a reacției dintre carbon și oxigen este formarea unor combinații complexe, ca rezultat al adsorbției ireversibile a oxigenului și a pătrunderii moleculelor de oxigen în rețeaua cristalină a carbonului.

Echilibrul reacțiilor

Reacția dintre carbon și oxigen poate fi reprezentată prin următoarele două ecuații:



$$C_{(cocs)} + O_2 = CO_2 + 95\,400 \text{ cal} \qquad (1)$$



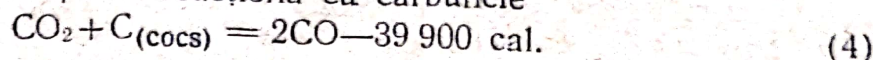
$$2C_{(cocs)} + O_2 = 2CO + 55\,500 \text{ cal} \qquad (2)$$

Oxidul de carbon se poate oxida cu oxigen:



$$2CO + O_2 = 2CO_2 + 135\,300 \text{ cal} \qquad (3)$$

iar bioxidul de carbon poate reacţiona cu cărbunele



$$CO_2 + C_{(cocs)} = 2CO - 39\,900 \text{ cal.} \qquad (4)$$

În tabela 15 sînt indicate valorile constantei de echilibru pentru aceste sisteme. Din aceste date rezultă că echilibrul reacţiilor exotermice (1), (2) şi (3) este deplasat în sensul formării de bioxid de carbon şi de oxid de carbon chiar la temperaturile înalte la care are loc gazificarea combustibilului (1 500 ... 1 600 °C).

Tabela 15

Valorile lg K_p pentru reacţiile care decurg la gazificare

Temperatura, °C	Reacţia (1) $\lg \frac{p_{O_2}}{p_{CO_2}}$	Reacţia (2) $\lg \frac{p_{O_2}}{p^2_{CO}}$	Reacţia (3) $\lg \frac{p^2_{CO} \cdot p_{O_2}}{p^2_{CO_2}}$	Reacţia (4) $\lg \frac{p^2_{CO}}{p_{CO_2}}$
500	—	—	—	−2,49
600	—	—	—	−1,12
700	−20,8	−20,85	−20,8	−0,05
800	—	—	—	+0,82
900	−17,37	−18,90	−15,82	+1,55
1 000	−16,05	−18,07	−13,93	+2,12
1 100	−14,78	−17,43	−12,12	+2,65
1 300	−12,86	−16,33	− 9,38	+3,48
1 500	—	—	− 7,25	+4,10
1 700	—	—	− 5,58	+4,68

Reacţia (4) este endotermică: la ridicarea temperaturii, echilibrul se deplasează în sensul formării de oxid de carbon.

Să se calculeze randamentul de oxid de carbon la starea de echilibru. Se notează presiunile parţiale ale componenţilor sistemului, la starea de echilibru, cu p_{CO} şi p_{CO_2}, suma lor cu P şi fracţiunea molară a oxidului de carbon cu x (se presupune că faza gazoasă constă numai din oxid de carbon). In acest caz:

$$p_{CO} = P \cdot x \qquad K_p = \frac{P \cdot x^2}{1 - x}$$
$$p_{CO_2} = P(1 - x)$$

de unde se poate calcula x pentru diferite valori ale lui K_p şi P.

Rezultatele calculului sînt reprezentate în fig. 79, unde sînt date o serie de izobare pentru suma presiunilor bioxidului şi oxidului de carbon, de la 0,1 pînă la 1 at.

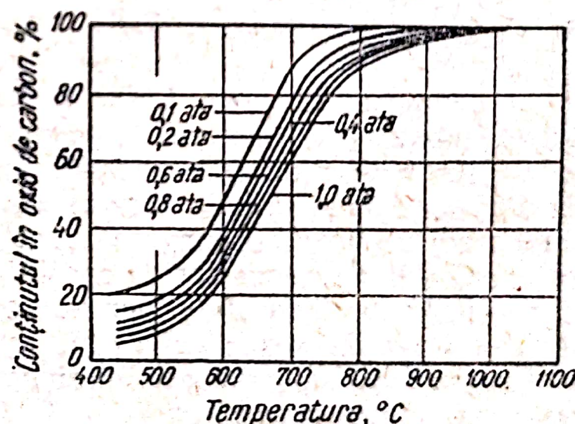
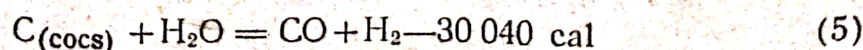


Fig. 79. Echilibrul la reducerea oxidului de carbon cu carbon, la diferite presiuni totale ale oxidului şi ale bioxidului de carbon (de la 0,1 la 1 at)

În mod practic, reducerea completă a bioxidului de carbon este posibilă numai la temperaturi mai înalte decît 1 000 °C. O dată cu ridicarea presiunii, randamentul în oxid de carbon scade.

În sistemul



$$C_{(cocs)} + H_2O = CO + H_2 - 30\,040 \text{ cal} \qquad (5)$$

echilibrul se deplasează în sensul formării de produse de reacţie, la ridica-

rea temperaturii și scăderea presiunii. Constantele de echilibru au următoarele valori:

Temperatura, °C	500	700	900	1 000	1 100	1 300
$\lg \frac{p_{H_2O}}{p_{CO} \cdot p_{H_2}}$	+1,67	−0,13	−1,43	−1,91	−2,34	−3,02

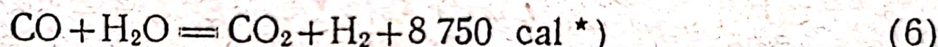
Notînd presiunile parțiale ale componenților cu p_{H_2O}, p_{CO} și p_{H_2}, presiunea totală a lor, la starea de echilibru, cu P și fracțiunea molară de oxid de carbon în amestecul la starea de echilibru cu x, rezultă:

$$P = p_{H_2O} + p_{CO} + p_{H_2}$$
$$p_{CO} = P \cdot x$$
$$p_{H_2} = P \cdot x \qquad K_p = \frac{1-2x}{P \cdot x^2}$$
$$p_{H_2O} = P\ (1-2x)$$

din care se poate calcula valoarea lui x. Dacă $P=1$ ata, atunci, la 500 °C, $x=0,119$, iar la 700 °C, $x=0,418$.

La 1 000 °C echilibrul, în mod practic, este deplasat complet în sensul produselor de reacție, adică se poate considera că amestecul de echilibru constă numai din volume egale de oxid de carbon și de hidrogen.

Oxidul de carbon poate reacționa cu vaporii de apă:



$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 + 8\,750 \text{ cal *)} \qquad (6)$$

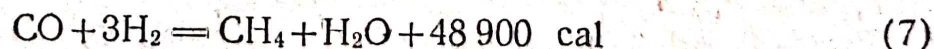
Mai jos, această reacție este examinată amănunțit în legătură cu obținerea hidrogenului din vapori de apă.

Constanta de echilibru a reacției (6) are următoarele valori:

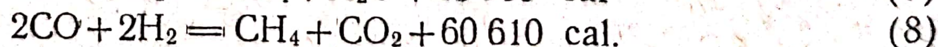
Temperatura, °C	500	700	900	1 000	1 100	1 300
$\lg \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}$	−0,685	−0,216	+0,101	+0,210	+0,311	+0,460

La temperaturi peste 1 000 °C, echilibrul reacției (6) este deplasat în sensul substanțelor inițiale. La temperaturi pînă la 1 000 °C, din punct de vedere termodinamic este posibilă formarea de gaze de generator cu conținut ridicat în bioxid de carbon, ca urmare a reacției (6) și a condițiilor nefavorabile pentru decurgerea reacției (4). La temperaturi mai înalte se formează gaz de generator cu conținut redus în bioxid de carbon, ca urmare a condițiilor nefavorabile pentru decurgerea reacției (6), la creșterea simultană a valorilor reacției (4).

La gazificarea combustibilului este posibilă, de asemenea, formarea de metan, conform reacțiilor:



$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O + 48\,900 \text{ cal} \qquad (7)$$



$$2CO + 2H_2 = CH_4 + CO_2 + 60\,610 \text{ cal.} \qquad (8)$$

O dată cu scăderea temperaturii și cu ridicarea presiunii, echilibrul acestor sisteme se deplasează în sensul formării de metan.

Constanta de echilibru a reacției (7) are următoarele valori:

Temperatura, °C	450	650	850	1 100	1 200
$\lg \frac{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO} \cdot p_{H_2}^3}$	+2,9674	−0,5566	−2,9742	−4,9917	−5,7480

*) Efectul caloric la 25 °C.

In tabela 16 sînt indicate datele, obținute prin calcul, asupra compoziției la starea de echilibru a amestecului gazos obținut prin gazificarea cu vapori de apă și oxigen la 727 °C, în funcție de presiune.

Tabela 16

Echilibrul la gazificarea cu vapori de apă și oxigen

Componenți	Compoziția amestecului gazos, %		
	1 ata	10 ata	20 ata
CO	49	25,8	20,2
H_2	37	30,4	25,8
CO_2	11,3	27,5	31,8
CH_4	2,7	16,3	22,2

Dacă din amestecul gazos, rezultat prin gazificare la presiune înaltă, se îndepărtează bioxidul de carbon, se obține un combustibil cu putere calorifică mare.

Conducînd reacțiile (7) și (8) la temperatură înaltă și la presiunea atmosferică, echilibrul se poate deplasa în sens invers, adică în sensul formării de hidrogen și de oxid de carbon.

În industrie, aceste reacții se realizează pentru obținerea de hidrogen prin prelucrarea gazelor combustibile naturale.

Viteza procesului

Gazificarea este un proces ce include cîteva reacții chimice care decurg consecutiv și paralel. În trecut se credea că reacțiile de reducere decurg mult mai încet decît cele de oxidare și că durata gazificării este determinată, în mare măsură, de viteza reacțiilor de reducere. În prezent, aceste păreri au fost părăsite. S-a stabilit că reducerea bioxidului de carbon la temperaturi înalte decurge, relativ, repede.

Gazificarea are loc la suprafața substanței solide; substanțele gazoase difuzează spre această suprafață și de pe ea. Dacă viteza de difuziune depășește foarte mult viteza reacției chimice, concentrația substanței gazoase la suprafața fazei solide se deosebește puțin de concentrația sa în curentul de gaze, viteza reacției chimice nefiind limitată de viteza de difuziune, iar procesul decurge după legile cineticii chimice. Dacă, însă, viteza de difuziune limitează viteza reacției chimice, atunci, concentrația substanței gazoase la suprafața substanței solide este considerabil mai mică decît concentrația sa în volum și procesul decurge în conformitate cu legile difuziunii. Primul domeniu al condițiilor se numește domeniu cinetic, cel de-al doilea — domeniu de difuziune. Domeniul în care vitezele de difuziune și cele ale reacției chimice se apropie, se numește domeniu de tranziție.

Se știe că viteza reacției chimice crește, în general, foarte repede, cu ridicarea temperaturii, pe cînd viteza de difuziune crește în foarte mică măsură (coeficientul de difuziune crește proporțional cu temperatura absolută la puterea 1,5—2). De aceea, adeseori se observă că reacția care decurge după legile cineticii chimice, o dată cu ridicarea temperaturii începe să se supună legilor difuziunii.

Pentru gazificare la presiunea atmosferică, intervalul de temperatură de la 800 la 900 °C reprezintă domeniul de tranziție. La temperaturi mai

joase, reacția decurge după legile cineticii chimice, pe cînd la temperaturi mai înalte, după legile difuziunii. Gazificarea se conduce, în mare parte, la temperaturi de peste 1 000 °C (ceea ce este necesar, dată fiind influența temperaturii asupra stării de echilibru), adică în domeniul de temperatură în care viteza de gazificare este limitată de viteza de difuziune.

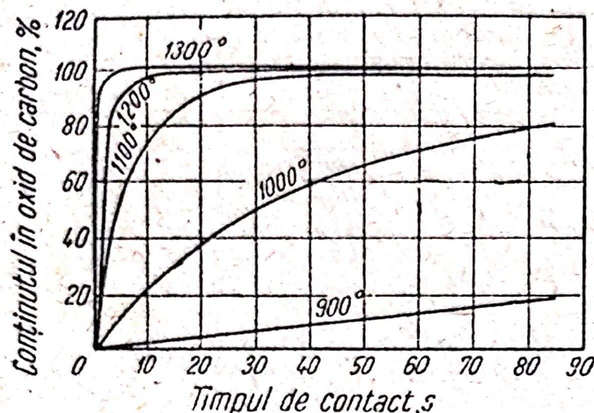


Fig. 80. Reducerea bioxidului de carbon cu cocs

Viteza reacției depinde de viteza curentului de gaze, deoarece coeficientul de difuziune, în condiții de turbulență, este direct proporțional cu viteza curentului de gaze. Viteza de difuziune crește cu concentrația substanțelor care reacționează. Coeficientul de difuziune este invers proporțional cu presiunea. În fig. 80 sînt reprezentate rezultatele cercetărilor de laborator cu privire la viteza de reducere a bioxidului de carbon cu cocs. Din această diagramă rezultă că la 1 000 °C, chiar după 80 s, amestecul gazos conține încă 20% CO_2. Ridicarea temperaturii cu 100 °C micșorează durata la 12 s, pentru obținerea acelorași rezultate. La 1 300 °C reacția decurge foarte repede.

Condițiile optime de gazificare

La alegerea condițiilor de gazificare și la construirea gazogenelor trebuie respectate o serie de condiții, care sînt determinate în primul rînd de capacitatea de producție. În prezent, gazul de generator se folosește în cantități foarte mari în instalații de mare putere. De aceea, sînt necesare gazogene cu capacitate mare, mecanizate, cu conducere automată, cu coeficient mare de folosire a combustibilului (randamentul de gazificare *). Pentru gazificarea tipurilor locale de combustibil, are mare importanță construcția de gazogene cu funcționare intensivă.

La gazogenele moderne, încărcarea combustibilului este mecanizată. Dispozitivele de încărcare distribuie combustibilul în mod uniform pe întreaga secțiune a gazogenului. Evacuarea cenușii — operația cu cel mai mare volum de muncă — este, de asemenea, mecanizată, prin folosirea grătarelor rotative sau a dispozitivelor de descărcare de alte tipuri. Raportul dintre diametrul și înălțimea gazogenului, la o construcție corespunzătoare a grătarului, asigură distribuția uniformă a curentului de aer pe toată secțiunea gazogenului. De aceea, pentru gazificare se folosește combustibil în bucăți, cu dimensiuni pe cît posibil mai uniforme; la cernerea combustibilului se selecționează, pentru gazificare, clase de granulații în limite înguste. Ca rezultat, se asigură gazificarea tuturor bucăților de combustibil.

La alegerea *temperaturii* procesului se pleacă de la considerentul că,

*) Raportul dintre cantitatea de căldură care se degajă la arderea gazului de generator și cantitatea de căldură care se degajă la arderea combustibilului necesar pentru obținerea gazului.

la ridicarea temperaturii, echilibrul se deplasează în sensul favorabil și viteza de gazificare crește. Excepție fac gazogenele destinate pentru obținerea gazului cu conținut mare de metan. În acest caz, pentru deplasarea echilibrului se cere ridicarea presiunii și coborîrea temperaturii.

Ridicarea temperaturii este posibilă numai pînă la o limită determinată, care depinde de temperatura la care începe aglutinarea combustibilului și topirea cenușii. Temperatura optimă de gazificare se consideră cea mai înaltă temperatură care se poate menține în gazogen fără să apară pericolul formării de zgură, care duce la o serioasă deranjare a procesului. Totuși, această limită există numai pentru gazogenele la care se îndepărtează *cenușa în stare solidă*. Procesul de gazificare are loc și cu îndepărtarea *zgurii în stare lichidă*. Pentru gazogenele de o astfel de construcție, există dimpotrivă o limită inferioară de temperatură — temperatură sub care zgura pierde fluiditatea și îndepărtarea ei devine dificilă. Deci, pentru gazogenele cu îndepărtarea cenușii în stare solidă este necesar combustibil cu cenușă greu fuzibilă, iar pentru gazogenele cu îndepărtarea zgurii în stare lichidă, este neapărat necesar combustibil cu cenușă ușor fuzibilă.

O dată cu mărirea vitezei *gazului de suflare*, procesul de gazificare se accelerează și, de aceea, se ridică și intensitatea funcționării gazogenului, fără să se modifice înălțimea zonei de gazificare și compoziția gazului de generator. Totuși, la o mărime dată a particulelor de combustibil, viteza maximă admisibilă a curentului de aer este limitată de tendința de antrenare a particulelor de combustibil și a cenușii, din stratul de combustibil.

Pentru a folosi o viteză mai mare a curentului de aer, trebuie să se renunțe la principiul de gazificare în strat compact de combustibil, în care bucățile sînt, practic, imobile în raport cu curentul de gaz. Mărind viteza curentului de aer și micșorînd dimensiunile bucăților de combustibil, se ajunge la gazificarea în așa-numitul *strat de combustibil în fierbere aparentă*. Constatările făcute prin fereastra de observație arată că starea combustibilului, la această metodă de gazificare, este analogă stării unui lichid care fierbe slab (de aici și provine denumirea procedeului). La o direcție înclinată a curentului de aer pe suprafața unui astfel de strat de combustibil, care pare că fierbe, acesta pare că se acoperă cu valuri. Bucățile de combustibil supus gazificării se găsesc într-o mișcare continuă și în contact cu gazul. Stratul de combustibil, pe toată înălțimea lui, ajunge într-o mișcare de oscilație; înălțimea sa crește de circa trei ori, în comparație cu înălțimea stratului compact. Cenușa care se formează este mai grea decît cărbunele, trece parțial prin masa acestuia și coboară spre grătar.

La gazificare în strat în fierbere aparentă, bucățile de combustibil se amestecă bine, procesul se produce simultan în tot stratul și temperatura este identică pe toată înălțimea gazogenului. Viteza procesului este considerabil mai mare decît în cazul gazificării în strat compact și, respectiv, funcționarea gazogenului este mai intensă. De exemplu, la gazificarea ligniților în strat în fierbere aparentă, cu dimensiunile bucăților pînă la 5 mm, intensitatea procesului atinge 2 500 kg/m^2 · h.

Gazul care se obține la gazificarea în strat în fierbere aparentă are un conținut redus în hidrocarburi, deoarece materiile volatile care rezultă prin piroliza combustibilului se crachează în zona de gazificare.

Compoziția gazelor de suflare se alege, înainte de toate, în funcție de condițiile puse compoziției gazului. Dacă gazul este destinat pentru a fi

folosit drept combustibil, are importanță mare puterea calorifică a gazului. In multe cazuri este necesar un gaz combustibil cu putere calorifică mare, adică un gaz cu conținut redus în azot și în bioxid de carbon și care conține multe substanțe combustibile (hidrogen, oxid de carbon, metan). Aceste gaze sînt gazul de apă (suflare de vapori de apă) și gazul de apă și oxigen (suflare de amestec de vapori de apă și oxigen). În unele cazuri, de exemplu pentru încălzirea cuptoarelor de cocs, se folosesc și gaze de generator cu putere calorifică mică, de exemplu gazul de aer (mai exact gazul de apă și de aer, v. pag. 256).

La fabricarea amoniacului este necesar un gaz de generator din care să se poată obține un amestec de azot și hidrogen. Un astfel de gaz se obține, de exemplu, la amestecarea gazului de apă cu cel de aer. La fabricarea hidrogenului este necesar un gaz cu conținut minim în azot, adică aerul nu trebuie să intre în compoziția amestecului suflat. Oxidul de carbon pur se poate obține folosind un amestec de suflare care constă din oxigen și bioxid de carbon.

Temperatura care se dezvoltă în gazogen depinde de compoziția amestecului suflat. O dată cu mărirea *concentrației oxigenului* în amestec, temperatura se ridică. Datorită progreselor din industria oxigenului, a devenit posibilă folosirea sa in metalurgie, la gazificarea combustibilului și la alte procese. Folosirea oxigenului la gazificare a dat posibilitatea trecerii, de la procedeul discontinuu de producție a gazului de apă, la un procedeu continuu de fabricare a unui gaz cu compoziția apropiată de cea a gazului de apă. Prin suflare de vapori de apă și oxigen se obține un gaz cu mare putere calorifică, din combustibil de calitate inferioară, prin gazificarea sa la presiune înaltă. Folosirea oxigenului a înlesnit rezolvarea problemei folosirii pentru gazificare a sorturilor locale de combustibil.

În directivele Congresului al XIX-lea al Partidului, privitor la cel de-al cincilea plan cincinal al U.R.S.S., se prevede o largă răspîndire a folosirii oxigenului în procesele de producție a gazului din cărbuni.

2. INSTALAȚIILE DE GENERATOARE DE GAZ

Gazogen cu suflare de vapori de apă și aer, amenajat pentru îndepărtarea cenușii în stare solidă și cu strat compact de combustibil

Ca exemplu, vor fi prezentate construcțiile de stații de gazogene și construcția tip a gazogenului mecanizat.

Combustibilul sosit la stația de gazogene se descarcă în gropi, de unde, cu ajutorul elevatoarelor, este introdus în silozul instalat în partea superioară a clădirii stației de gazogene. Apoi, combustibilul este cîntărit automat și trecut în silozul intermediar, de unde cade în concasor și în sită, pentru sortarea bucăților după mărimi. Fracțiunile de combustibil de o anumită mărime sînt aduse pe transportorul cu bandă în silozurile gazogenului. Cărbunele mărunt (de exemplu, bucățile cu dimensiuni pînă la 8 mm) se folosește drept combustibil pentru cazane.

Gazogenul (fig. 81) constă dintr-un corp cilindric de oțel *1*, deschis la partea inferioară și prevăzut cu o căptușeală *2* din material refractar. Corpul cilindric este acoperit cu o boltă căptușită (diametrul interior al corpului cilindric este de circa 3 m, diametrul exterior de circa 3,6 m, înălțimea de

la boltă pînă la marginea inferioară de circa 4,6 m). Partea inferioară a corpului cilindric se răcește cu apă, pentru a se evita lipirea de pereți a cenușii topite. Apa caldă, care curge din mantaua de apă *3*, se folosește pentru alimentarea cazanelor de abur.

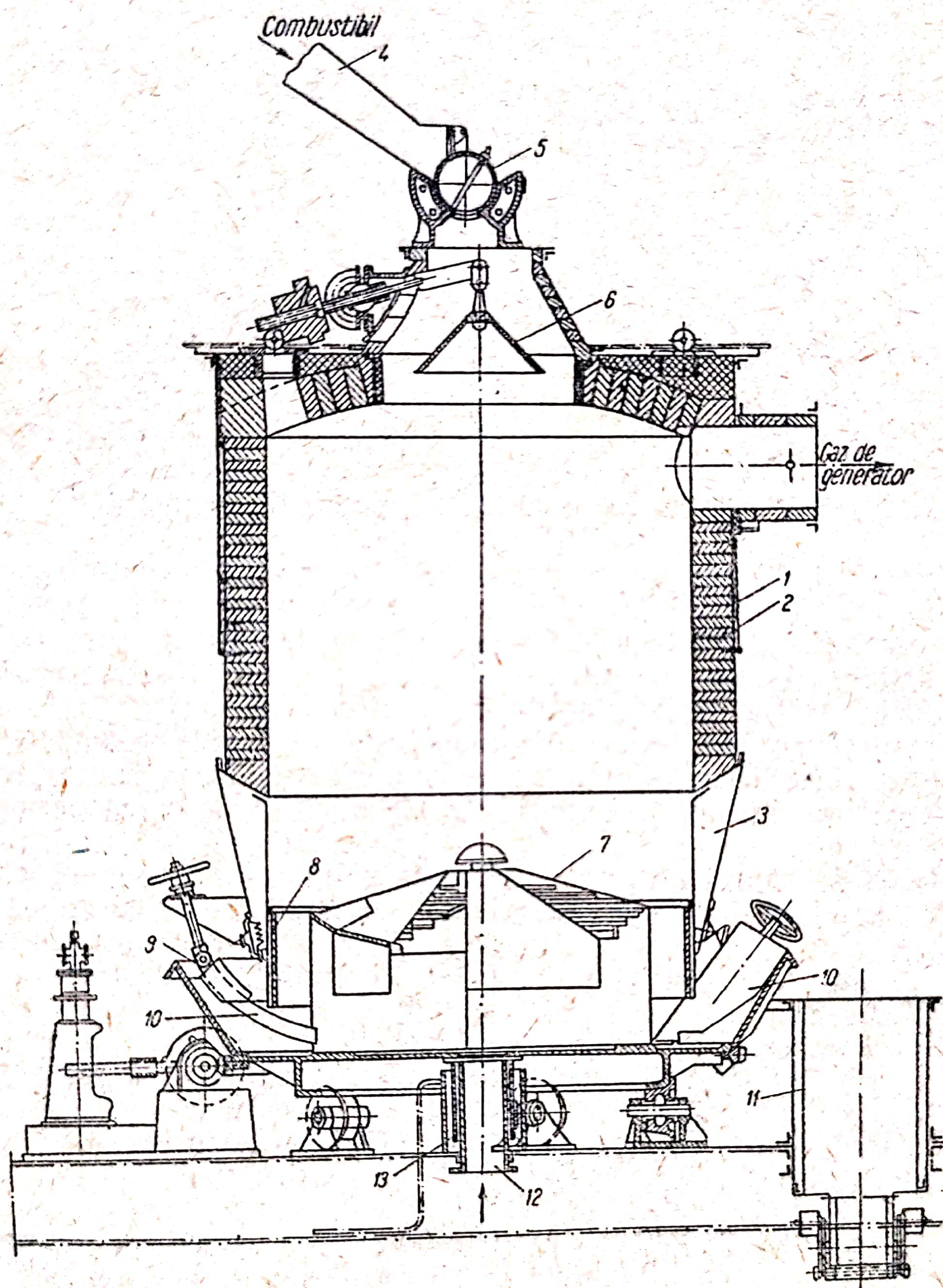


Fig. 81. Gazogen de gaz de apă și de aer:

1 — corp cilindric; *2* — căptușeală; *3* — manta de apă; *4* — jgheab; *5* — cilindru rotativ de încărcare; *6* — distribuitor conic; *7* — grătar; *8* — inel rigid; *9* — cupa de cenușă; *10* — cuțite; *11* — siloz de cenușă; *12* — tub central; *13* — închidere hidraulică

În bolta gazogenului se află mecanismul de alimentare. Combustibilul este introdus continuu, prin jgheabul *4*, în cilindrul rotativ *5*, care are un perete despărțitor; în timp ce într-unul din compartimentele cilindrului este încărcat combustibilul, din cea de-a doua parte combustibilul pătrunde în

distribuitorul conic. Distribuirea combustibilului pe secțiunea gazogenului se reglează prin distribuitorul conic *6*, astfel cum se arată în fig. 82.

Gazogenul este înzestrat cu un grătar mecanic *7* (grătarul este reprezentat separat în fig. 83). La o rotație lentă a grătarului, marginele supe-

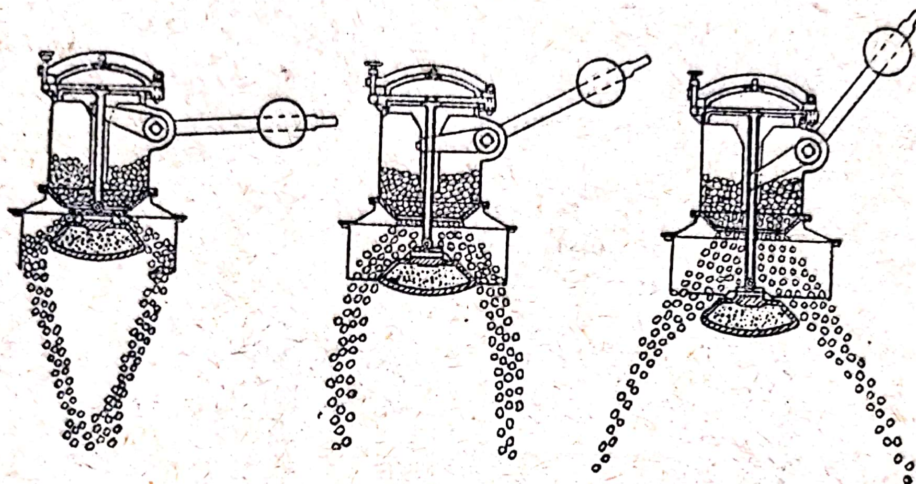


Fig. 82. Distribuirea combustibilului pe secțiunea gazogenului

rioare, îndoite, ale barelor grătarului ridică și coboară alternativ stratul de combustibil, datorită căreia se menține o densitate uniformă în întreaga masă de combustibil. Cenușa se deplasează de la centru spre perete și trece în spațiul inelar dintre grătar și inelul rigid *8*, cuplat cu carcasa gazogenului. Aici, bucățile topite sînt sfărîmate și cenușa cade în cupa de cenușă *9*, umplută cu apă; această cupă servește la închiderea gazogenului. Grătarul este fixat de cupă și se mișcă împreună cu aceasta. Cuțitele *10* transportă cenușa din cupă în silozul *11*, de unde se descarcă periodic în vagonete.

Amestecul de vapori de apă și aer este suflat în gazogen prin tubul central *12*, prevăzut în partea superioară cu închiderea hidraulică inelară *13* și trece prin spațiile grătarului. Pe grătar se menține un strat anumit de cenușă, pentru protecția grătarului de acțiunea temperaturii înalte. În acest strat, cenușa se răcește, iar amestecul de suflare, care trece prin ea, se încălzește.

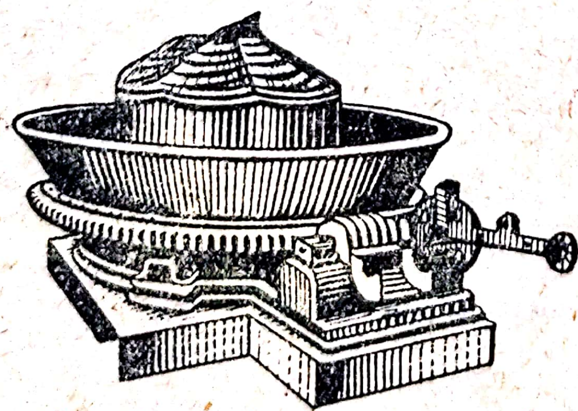


Fig. 83. Grătar mecanic cu cupă pentru cenușă

Dacă pentru suflare s-ar folosi numai aer, temperatura din zona de gazificare s-ar ridica, pe seama căldurii de reacție, pînă la circa 1 600 °C, adică mai sus decît temperatura de trecere a cenușii în stare lichidă. Pentru scăderea temperaturii aerului, se adaugă vapori de apă într-o astfel de proporție, încît temperatura să nu scadă sub circa 1 000 °C.

În partea inferioară a zonei de gazificare, pînă la înălțimea de 100—120 mm, au loc reacțiile dintre cărbune și oxigen (reacțiile de oxidare). Înălțimea acestui strat de combustibil depinde foarte puțin de viteza curentului de aer. Paralel cu scăderea concentrației în oxigen a amestecu-

lui gazos, crește conținutul acestuia în bioxid de carbon și în oxid de carbon. Înainte de a se consuma întreaga cantitate de oxigen, concentrația în bioxid de carbon atinge un maximum. În acest loc al stratului se dezvoltă temperatura maximă. Apoi, conținutul în bioxid de carbon și temperatura scad, aceste fenomene avînd loc foarte repede, după consumarea oxigenului. În mod corespunzător, crește conținutul în oxid de carbon.

Gazul este evacuat din gazogen cu temperatura de 500...550 °C și intră în cazanul de abur, unde căldura lui este folosită; apoi, gazul circulă prin turnul de spălare, stropit cu apă, pentru purificare de praf și pentru răcire, de unde este împins în conducta de gaz, de către un ventilator.

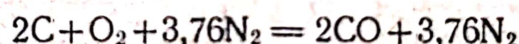
Procesul se realizează automat. În funcție de temperatura gazului evacuat, se stabilește automat conținutul în vapori de apă al amestecului de suflare. De asemenea, în funcție de presiunea din gazogen, care trebuie să fie egală cu cea atmosferică sau să o depășească puțin, un al doilea dispozitiv automat reglează suflarea.

La gazificarea cocsului de huilă în gazogenul descris, și la un consum de circa 0,45 kg de vapori de apă pentru 1 kg de cocs, se obține un gaz cu următoarea compoziție aproximativă:

CO	27,5	CH_4	0,2
H_2	9,5	N_2	58,8
CO_2	4,0		

Puterea calorifică a unui astfel de gaz este de circa 1 120 kcal/m³.

Gazul de aer, pur, care se obține ca rezultat al reacției dintre oxigenul din aer și carbon, conform ecuației:



$$2C+O_2+3{,}76N_2 = 2CO+3{,}76N_2$$

trebuie să conțină 34,7% oxid de carbon și 65,3% azot.

Gazogene mobile

Gazificarea combustibilului a căpătat o mare importanță ca procedeu care permite folosirea combustibilului solid la motoarele de automobil, în locul benzinei. În acest caz se cere un gaz de generator care să nu conțină gudroane, deoarece prezența acestora în gaz dereglează funcționarea motorului. Gazul s-ar putea purifica de gudroane, dar includerea unui separator de gudronare ar face ca instalația să fie foarte voluminoasă. Un gaz cu conținut foarte redus în gudron se poate obține prin gazificarea combustibilului artificial (cocs, cărbune de lemn), însă, o astfel de limitare a alegerii combustibilului se dovedește inaplicabilă în practică. De aceea, au fost construite tipuri speciale de gazogene pentru obținerea gazului de aer din combustibil natural (lemn, turbă, cărbune) în care gudronul este descompus chiar în gazogen.

Una dintre construcțiile de gazogen destinat acestui scop este reprezentată în fig. 84. Spre deosebire de gazogenul descris mai sus, în cazul acesta gazele și combustibilul se mișcă în zona de gazificare (partea inferioară a gazogenului), în curent paralel și nu în contracurent: aerul pătrunde prin partea din mijloc a gazogenului, iar gazul de generator se colectează din zona de gazificare, de la partea de jos.

Combustibilul, care este încărcat în cameră prin gura superioară, înainte de a coborî în zona de gazificare trece prin stadiul de uscare și de distilare uscată. Încălzirea combustibilului se face pe seama căldurii gazului de generator.

Vaporii de apă și produsele de distilare uscată reacționează cu cărbunele înroșit, formînd, în cea mai mare parte, oxid de carbon și hidrogen.

Gazogenele de acest tip cu „proces invers" se folosesc, de asemenea, pentru alimentarea motoarelor cu gaz, fixe. Prin acest procedeu, din orice combustibil se obține un gaz care este aproape lipsit de gudron. Dezavantajele pe care le prezintă un astfel de gazogen, în comparație cu gazogenul în contracurent, sînt: folosirea în mică măsură a căldurii gazului pentru preîncălzirea combustibilului gazificat, temperatura de gazificare mai joasă, ca urmare a înrăutățirii schimbului de căldură în gazogen și, în sfîrșit, producerea de reacții endotermice în zona de gazificare (cracarea produselor rezultate prin piroliza combustibilului), avînd ca urmare obținerea unui gaz de generator cu o putere calorifică mai mică.

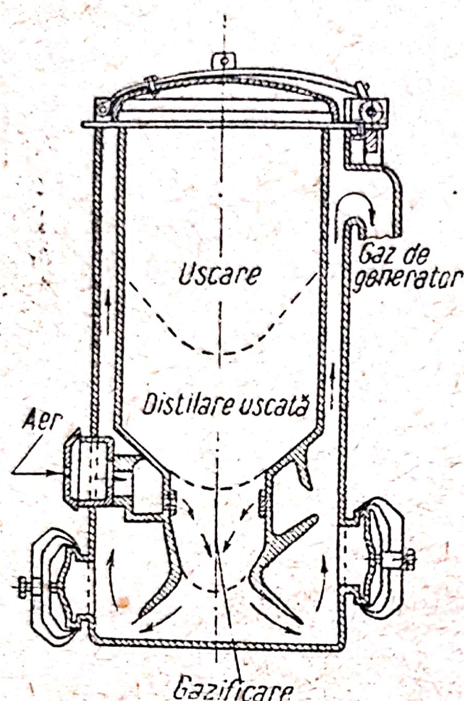


Fig. 84. Schema de funcționare a unui gazogen mobil

Gazogen cu acțiune intermitentă pentru producerea gazului de apă

Principala deosebire dintre procedeele de obținere a gazului de apă și a celui de aer constă în aceea că primul din procesele de mai sus este endotermic, iar al doilea este exotermic. Cea mai importantă problemă care apare în construcția instalației pentru producerea gazului de apă este problema introducerii cantității necesare de căldură. În capitolele precedente au fost descrise procedeele de încălzire exterioară a aparatelor (de exemplu, a camerelor de cocsificare) și procedeele de încălzire interioară (folosite, de exemplu, la semicocsificarea șisturilor bituminoase în cuptoare tunel). Pentru producerea gazului de apă a obținut mare răspîndire un alt procedeu și anume suflarea alternativă a unor curenți de aer și de vapori de apă: la suflarea aerului, căldura se acumulează în stratul de combustibil, iar la suflarea vaporilor de apă căldura se consumă. Procesul este, deci, intermitent, însă aparatul este mai simplu în ceea ce privește construcția și are o capacitate de producție mai mare decît aparatele cu încălzire exterioară. Spre deosebire de aparatele cu încălzire exterioară, gazul care se formează în ele nu este diluat de agentul termic.

Gazogenele pentru producerea gazului de apă (fig. 85) nu se deosebesc esențial de gazogenele pentru gazul de aer, în ce privește construcția. Combustibilul din siloz ajunge, prin jgheab, în camera înclinată (care conține, de exemplu, 1 t de combustibil), înzestrată cu supape la partea superioară și la cea inferioară. Cînd supapa superioară este închisă, combustibilul din cameră ajunge în camera intermediară și din aceasta, prin distribuitorul conic *3*, intră în mod continuu în generator. Cenușa se îndepărtează cu ajutorul cuțitelor de pe o masă, care se rotește împreună cu grătarul *4* (v. de asemenea fig. 86), în silozul de cenușă *5* din care este descărcată periodic.

Ca urmare a intermitenței procesului, temperatura în gazogen se schimbă continuu; în perioada suflării aerului se mărește conținutul în oxid de carbon al gazului de aer și scade conținutul în bioxid de carbon. În cazul de față (spre deosebire de procesul producerii gazului de aer), acest fapt este nedorit. Dimpotrivă, deoarece în stratul de combustibil este necesară o acumulare cît mai mare de căldură, într-un timp cît mai scurt posi-

bil și cu un consum cît mai mic de combustibil, trebuie ca gazul de aer să conțină cît mai mult bioxid de carbon. Pentru a atinge acest scop, la o activitate intensă a gazogenului se mărește viteza de suflare a aerului. De exemplu, la o viteză mare de suflare (1,6 m/s), gazul de aer obținut

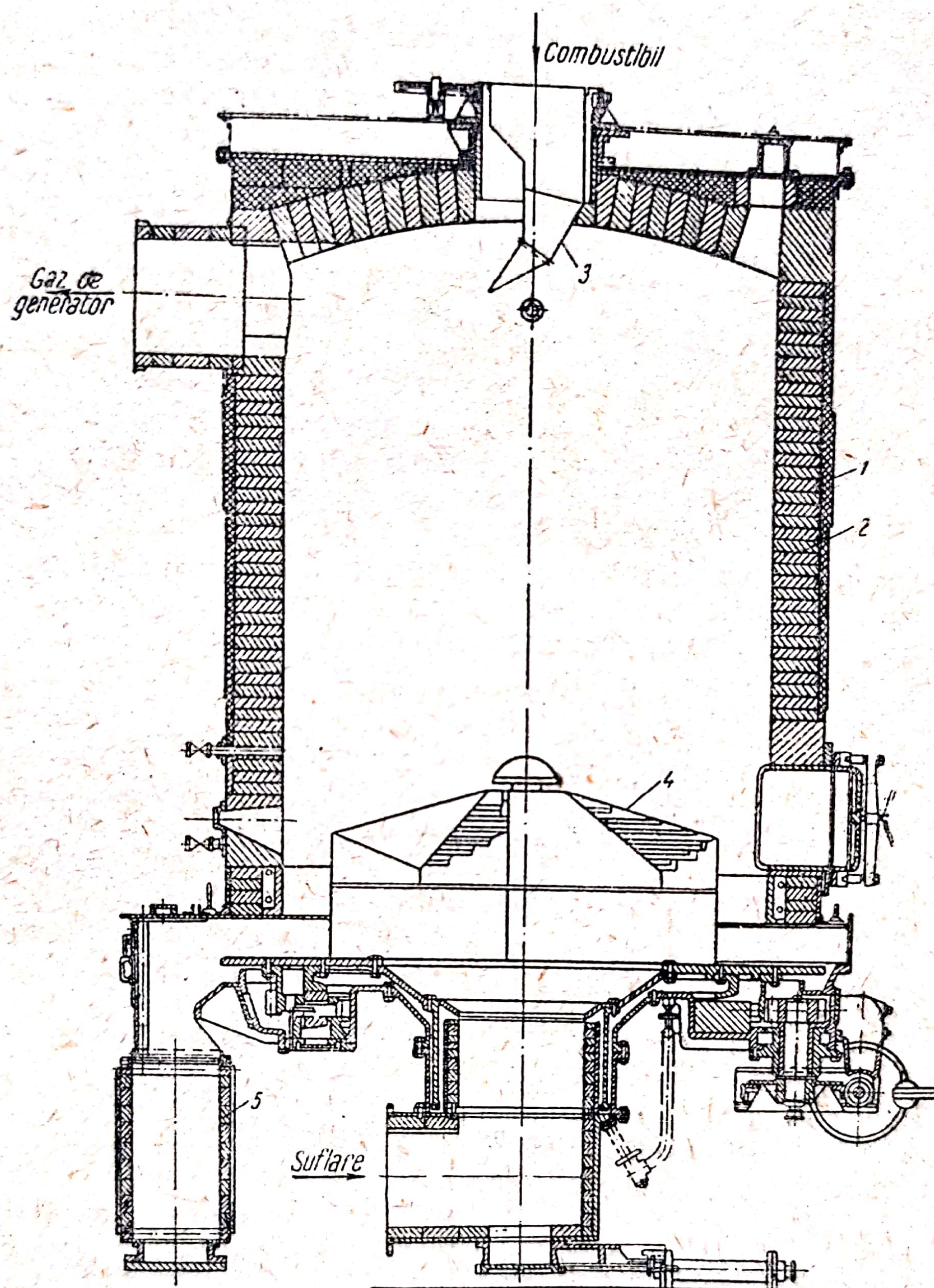


Fig. 85. Generator de gaz de apă:
1 — carcasă; *2* — căptușeală; *3* — con de încărcare; *4* — grătar; *5* — siloz de cenușă

prin gazificarea cocsului conține circa 17% bioxid de carbon și numai circa 5% oxid de carbon.

În perioada de suflare a vaporilor, o dată cu scăderea temperaturii stratului se reduce gradul de descompunere a vaporilor de apă și crește conținutul în bioxid de carbon al gazului (în urma reacției oxidului de carbon cu vaporii de apă și a încetinirii reacției bioxidului de carbon cu cărbu-

nele). De aceea este de dorit o scurtare a fazei de suflare de vapori de apă, urmată de o scurtare corespunzătoare a fazei de suflare de aer. Cu cît va fi mai scurtă fiecare fază a procesului, cu atît vor fi mai puţin simţite variaţiile de temperatură în gazogen, cu atît va decurge mai uniform funcţionarea lui şi cu atît va fi mai mare capacitatea de producţie a gazogenului. Însă, o dată cu micşorarea duratei fiecărei faze, creşte consumul specific de timp necesar pentru comutarea dispozitivelor de închidere (supape şi registre) şi se măresc pierderile de gaz de apă, legate de ventilarea gazogenului. La conducerea manuală a gazogenului, ciclul durează 6—7 min; în instalaţiile moderne, cu comutare automată a tuturor închizătorilor, durata unui ciclu este de circa 4 min.

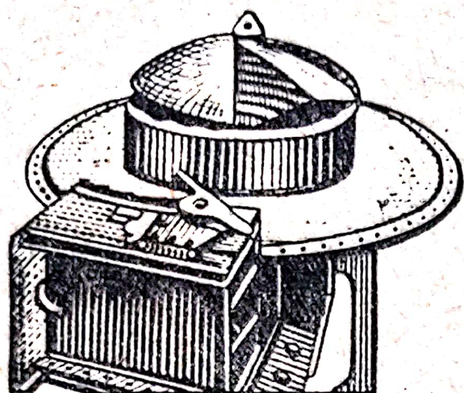


Fig. 86. Grătar mecanic cu siloz de cenuşă

Gazul de aer se foloseşte în cea mai mare parte pentru producerea aburului. Pentru aceasta, la staţia de generatoare de gaz se instalează recuperatoare şi cazane de abur.

O staţie tip de gaz de apă pentru industria de sinteză include, de aceea, următoarele aparate legate în serie: gazogen, recuperator, cazan de abur şi turn de spălare. Conducerea curenţilor de gaze prin aceste aparate, în fiecare fază a procesului, este reprezentată în fig. 87.

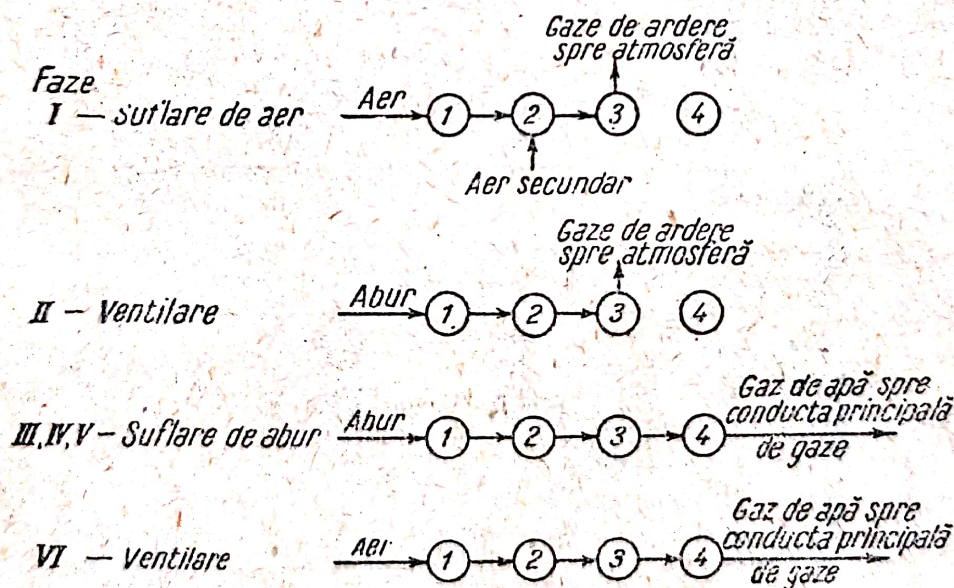


Fig. 87. Sensul curenţilor de gaze la producerea gazului de apă (proces intermitent):
1 — gazogen; 2 — recuperator; 3 — cazan de abur; 4 — turn de spălare

De cele mai multe ori, ciclul constă din şase faze, dintre care o fază are ca scop încălzirea stratului de combustibil, iar celelalte — producerea gazului de apă şi ventilarea aparatului. Rolul fiecărei faze este următorul:

Prima fază constă în încălzirea stratului de combustibil; în gazogen se introduce aer; gazul de aer, care se formează, este ars în recuperator,

în care se introduce aerul secundar; gazele de ardere se răcesc în cazanul de abur și sînt evacuate în atmosferă.

A doua fază constă în ventilarea gazogenului; în gazogen se introduce abur, pe la partea inferioară, pînă cînd gazul de aer și produsele sale de ardere sînt evacuate din aparatură, fără a se introduce aer secundar; gazele sînt evacuate în atmosferă.

A treia fază constă în producerea gazului de apă; se prelungește introducerea aburului în gazogen; gazul de apă trece prin toată aparatura, inclusiv turnul de spălare și intră în conducta centrală de gaze.

A patra fază constă în producerea gazului de apă; aburul este introdus în gazogen pe la partea superioară. El se încălzește pe seama căldurii părții superioare a stratului de combustibil și pătrunde în zona de gazificare; gazul de apă trece, prin toată aparatura, în conducta principală de gaze.

A cincea fază este producerea gazului de apă; aburul este introdus pe la partea inferioară, pentru ca în faza următoare să nu aibă loc amestecarea gazului de apă cu aerul și formarea unui amestec exploziv.

A șasea fază constă în ventilarea gazogenului; în gazogen este introdus aer pe la partea inferioară, însă, deoarece aparatura este umplută cu gaz de apă, direcția curentului de gaz nu se modifică în raport cu faza precedentă; gazul de apă ajunge în conducta principală.

În cele ce urmează, se dau date aproximative în legătură cu durata fazelor, pentru un ciclu de 4 min:

Faza		Faza	
I	65 s	IV	70 s
II	5 s	V	15 s
III	80 s	VI	5 s

Din aceste date rezultă că numai circa 75% din întreaga activitate a gazogenului este folosită pentru producerea gazului de apă.

Este necesar să se respecte durata stabilită a fiecărei faze. Deoarece în același timp este nevoie să se facă și comutarea cîtorva dispozitive de închidere, se face blocarea lor; de exemplu, supapa aerului secundar poate să se deschidă numai la deschiderea supapei coșului de fum.

Deoarece gazul de apă destinat pentru obținerea de produse de sinteză trebuie să fie lipsit de materiile volatile rezultate prin piroliza combustibilului, pentru gazificare în gazogenul cu funcționare intermitentă se folosește cocs de huilă. Aplicînd procedeul de lucru descris mai sus, numai cocsul permite obținerea unui gaz cu compoziția dorită. Prin folosirea cocsului, randamentul de gaze este mai mare decît în cazul utilizării combustibilului natural, deoarece gazul de aer antrenează o cantitate mai mică de căldură.

Gazul de apă care se obține la gazificarea cocsului în instalația cu funcționare intermitentă are, aproximativ, următoarea compoziție (în % de volum):

H_2	50	N_2	5
CO	38	CH_4	circa 0,5
CO_2	6	H_2S	circa 0,3

Puterea calorifică a gazului de apă este de circa 2 700 kcal/m³, randamentul — de circa 1 500 m³ la 1 t de cocs. Numai circa 50% din carbonul combustibilului trece în gazul de apă, restul cantității se pierde odată cu gazele de ardere și cu zgura.

Gazul de aer poate să nu fie ars în aceeaşi instalaţie, ci să fie folosit drept combustibil, sau ca materie primă pentru sinteza amoniacului.

Printre dezavantajele procesului de fabricare a gazului de apă prin procedeul intermitent trebuie menţionate: complexitatea dirijării şi necesitatea folosirii cocsului ca materie primă şi drept combustibil. De aceea, deşi în prezent gazul de apă se produce în special prin procedeul descris mai sus, se dezvoltă, de asemenea, noi procedee de producţie, care dau posibilitatea ca procesul să fie continuu şi ca pentru obţinerea gazului să se folosească şi alte tipuri de combustibil.

Gazogen cu suflare de vapori de apă şi oxigen, amenajat pentru îndepărtarea cenuşii în stare solidă şi utilizînd un strat compact de combustibil

La suflarea unui amestec de vapori de apă şi oxigen, procesul de producere a gazului de apă devine continuu, deoarece, paralel cu reacţiile endotermice, au loc şi reacţii exotermice. Dacă vaporii de apă şi oxigenul se iau în astfel de proporţii, încît temperatura în gazogen să fie mai joasă decît temperatura de trecere a cenuşii combustibilului în stare topită, atunci procesul gazificării nu se deosebeşte de procesul de producere a gazului de apă şi de aer, nici din punct de vedere al conducerii şi nici din punct de vedere al construcţiei aparatului. Capacitatea de producţie a gazogenului se măreşte în comparaţie cu cea a gazogenului cu funcţionare intermitentă. De asemenea, se măreşte randamentul de gaz (aproximativ de la 60 la 80% şi chiar mai mult). Gradul de descompunere a vaporilor de apă într-un astfel de gazogen este mic, deoarece, pentru scăderea temperaturii în zona de reacţii de oxidare, este necesar ca în amestec să se introducă o cantitate mult mai mare de vapori de apă decît aceea care poate să se descompună în zona de reacţii de reducere.

Gazul obţinut este asemănător gazului de apă, în ce priveşte compoziţia, deosebindu-se de acesta prin conţinutul lui mare în bioxid de carbon. Astfel, la gazificarea cocsului se obţine un gaz care are următoarea compoziţie aproximativă (% de volum):

H_2	37,5	N_2	9
CO	35	CH_4	0,5
CO_2	17		

Pentru obţinerea unui gaz care să poată fi folosit la sinteza amoniacului, în aparat se introduce aer suplimentar. În gazogenul cu suflare de vapori de apă şi oxigen se pot gazifica şi combustibili naturali; prin aceasta se obţine, însă, un gaz care conţine produse rezultate prin piroliza combustibilului.

Acest procedeu de gazificare este legat de necesitatea utilării staţiei cu o instalaţie pentru fabricarea oxigenului şi de cheltuieli de exploatare suplimentare, pentru producerea oxigenului.

Gazogen pentru gazificarea combustibilului, cu strat în fierbere aparentă

Schema gazogenelor cu partea superioară sferică este reprezentată în fig. 88. De asemenea, se construiesc gazogene cu corp cilindric, fără ca partea superioară să fie sferică. Combustibilul este introdus în mod continuu, cu un transportor elicoidal, la jumătatea înălţimii stratului în fier-

bere aparentă și se amestecă imediat cu întreaga masă de combustibil. Înălțimea stratului de combustibil în fierbere aparentă depășește de circa trei ori înălțimea stratului aceleeași cantități de combustibil în stare compactă.

Pentru îndepărtarea cenușii, gazogenul este înzestrat cu bare ce se rotesc, care aruncă cenușa de pe grătarul mobil în cenușar, de unde aceasta este evacuată cu un transportor elicoidal. Există construcții de gazogene fără grătare, în care cenușa este evacuată direct cu ajutorul transportorului elicoidal din partea îngustată a corpului gazogenului.

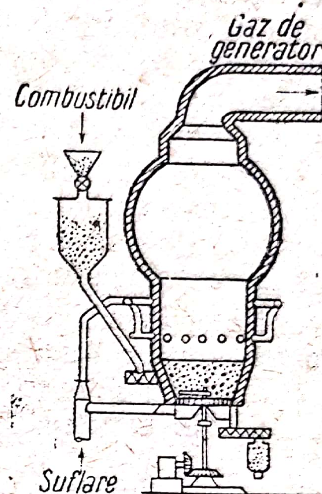


Fig. 88. Schema de funcționare a gazogenului pentru gazificarea combustibilului, cu strat în fierbere aparentă

Ca urmare a vitezei mari de suflare față de dimensiunile mici ale combustibilului (pînă la 5 mm), o mare parte a combustibilului este antrenată din strat. De aceea, în gazogen, la o înălțime de circa 5 m deasupra grătarului, este prevăzută o suflare secundară (pînă la 25% din cantitatea totală), pentru gazificarea combustibilului antrenat.

În gazogen nu există contracurent între combustibil și amestecul gazos suflat; amestecul suflat se mișcă perpendicular pe stratul de combustibil, care este mai mult sau mai puțin omogen în ce privește compoziția și temperatura. Temperatura stratului este aproape identică pe întreaga sa înălțime și chiar mai joasă decît temperatura maximă din gazogenele obișnuite, cu mișcare în cotracurent a combustibilului și a gazului. În gazogen se menține o temperatură care variază între 900 și 1 000 °C. Pentru ca temperatura să nu scadă, combustibilul care pătrunde în gazogen trebuie să nu aibă o umiditate mai mare decît 10—15%. Temperatura gazului în generator, la ieșirea din aparat, este mare, din cauza absenței contracurentului; de aceea, la stațiile de gazogene se instalează cazane de abur-recuperatoare. Datorită amestecării combustibilului, imediat după ce ajunge în gazogen, acesta este supus acțiunii temperaturii înalte și produsele rezultate prin piroliză, care se degajă, sînt cracate sau gazificate. De aceea, gazul care se obține la gazificarea combustibililor naturali este lipsit de gudron și de hidrocarburi grele și are un conținut redus în metan. De exemplu, la gazificarea ligniților în strat în fierbere aparentă, cu suflare de vapori de apă și de oxigen, se obține un gaz cu compoziția (în % de volum).

H_2	42,5	CH_4	2
CO	28	N_2	1,5
CO_2	24,8	H_2S	1,2

Circa 75% din cantitatea de cenușă este antrenată de gazul de generator și captată în separatoarele de praf, de exemplu, în cicloane. Cenușa conține circa 50% cărbune și poate fi folosită la gazificare în gazogenele cu îndepărtarea zgurii în stare lichidă.

În gazogene se poate gazifica orice tip de combustibil, gazul obținut putînd fi folosit atît drept combustibil, cît și pentru obținerea produselor de sinteză. Capacitatea de producție a acestui gazogen depășește de cîteva ori capacitatea de producție a aceluia cu strat compact. Debitul gazogenului atinge 80 000 m^3 gaz/h.

Gazificarea la presiune înaltă

Prin folosirea presiunii înalte (de la 5 la 20 ata) la gazificarea combustibilului solid, se deschid noi posibilități în acest domeniu al tehnicii. Datorită deplasării echilibrului, conținutul în metan al gazului de generator se mărește și, după curățirea de bioxid de carbon, puterea calorifică a gazului este apropiată de aceea a gazului de cocserie. Intensitatea procesului crește de cîteva ori, chiar în cazul conducerii lui la temperaturi mai joase (900 ... 1 000 °C). La această temperatură, chiar combustibilii care se aglutinează ușor nu se aglomerează în gazogen.

Deoarece reacțiile de formare a metanului sînt exotermice, consumul de oxigen, la gazificarea cu vapori de apă și oxigen, se reduce la 0,2 m³ pentru 1 m³ de gaz purificat. Ca urmare a micșorării volumului de gaz, antrenarea prafului din generator este neglijabilă.

Datorită ridicării presiunii, scăderii temperaturii, cum și circulației în contracurent a gazului și a combustibilului, produsele care rezultă la distilarea uscată a combustibilului nu suferă modificări esențiale în gazogen. Astfel, din combustibilii naturali, de exemplu din ligniți, în același timp cu gazul de generator se poate obține gudron și gazolină, cu randamente apropiate de cele ale instalațiilor de semicocsificare. Materiile volatile și bioxidul de carbon se îndepărtează mai ușor din gazul comprimat. În afară de aceasta, presiunea gazului poate fi folosită pentru transportul său la distanțe mari (presiunea de 20 ata este suficientă pentru a împinge gazul la o distanță de 300 km).

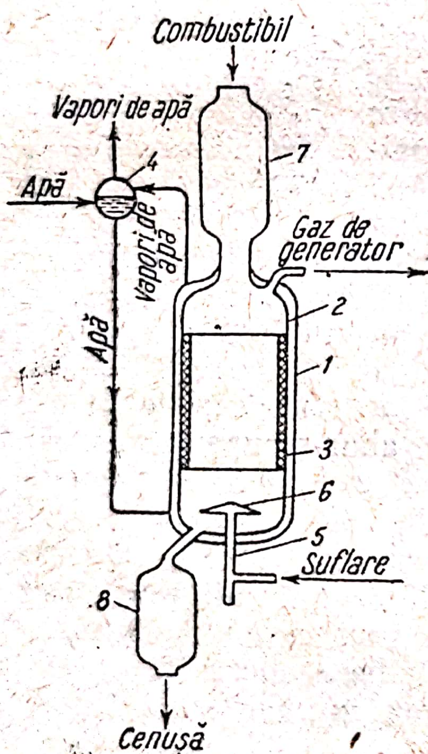


Fig. 89. Schema de funcționare a gazogenului pentru gazificarea combustibilului la presiune înaltă: 1 — corp; 2 — cilindru interior; 3 — căptușeală; 4 — colector de vapori de apă; 5 — ax gol; 6 — grătar; 7 și 8 — camere

În felul acesta, folosind presiunea înaltă, dintr-un combustibil de calitate inferioară se poate obține gaz pentru uz casnic și pentru sinteze, cu ajutorul unei instalații cu debit mai mare și mai economic.

Schema gazogenului pentru gazificarea combustibilului sub presiune înaltă este reprezentată în fig. 89. Gazificarea decurge în cilindrul interior *2* al generatorului, pe partea exterioară a căruia se menține aceeași presiune ca și în interior. În spațiul inelar format între corpul cu pereții groși *1* al gazogenului și cilindrul interior se găsește apă. Vaporii de apă care se formează ajung în colectorul de vapori de apă *4*. În felul acesta, pereții cilindrului nu sînt supuși acțiunii presiunii înalte, la care nu ar putea rezista, la o temperatură ridicată. Pentru protecția pereților contra acțiunii căldurii, cilindrul se căptușește pe dinăuntru. Amestecul suflat este introdus în generator pe la partea inferioară, prin axul gol *5*, gazul de generator fiind colectat pe la partea superioară. Oxigenul este comprimat întîi la presiunea de regim, iar vaporii de apă, supraîncălziți la 450 ... 500 °C,

ajung în gazogen cu aceeași presiune. Încărcarea combustibilului și descărcarea cenușii se face periodic, prin camerele *7* și *8*, care au cite două registre. Înainte de încărcarea combustibilului în aceste camere, presiunea se coboară pînă la cea atmosferică, dîndu-se drumul gazului în rezervorul de gaz; la deschiderea registrului superior, camera se umple cu combustibil, apoi registrul se închide; se creează o presiune înaltă, se deschide registrul interior și combustibilul intră treptat (în decurs de circa 40 min) în gazogen. În mod analog, însă într-un interval de timp mai mare, are loc și descărcarea cenușii. Cenușa este vărsată în silozul de cenușă, prin rotirea grătarului *6*.

Gazul, evacuat din gazogen cu temperatura de circa 250 °C, se răcește, se purifică de gudron, de gazolină, de bioxid de carbon și de combinațiile cu sulf.

Prin gazificare la presiunea de 20 at, din lignitii din bazinul Moscovei cu o umiditate de circa 20% și cu un conținut în cenușă de 30%, bucățile avînd dimensiuni de 20 mm, se obține (după purificare) un gaz cu următoarea compoziție (în %):

H_2	60	Hidrocarburi superioare	5
CO	21	CO_2	2
CH_4	10	N_2	2

Gazificarea cu îndepărtarea zgurii în stare lichidă

Primul gazogen cu îndepărtarea zgurii în stare lichidă a fost construit încă în anul 1841, însă dezvoltarea ulterioară a tehnicii gazificării nu a pășit pe acest drum, din cauza dificultății de a menține un regim stabil într-un astfel de gazogen. Procesul are loc la 1 500 ... 1 600 °C, iar scăderea temperaturii nu duce numai la dereglarea procesului, ci, adeseori, chiar la distrugerea aparatului. Ideea îndepărtării zgurii în stare lichidă a atras din nou atenția, o dată cu folosirea oxigenului drept component al amestecului de suflare. Prin îmbogățirea în oxigen a amestecului suflat, se poate menține ușor o temperatură înaltă în gazogen, iar prin modificarea compoziției amestecului de suflare se pot obține amestecurile de gaze necesare proceselor de sinteză.

Gazificarea cu îndepărtarea zgurii în stare lichidă este un proces de mare intensitate: cantitatea de gaz obținută pentru fiecare unitate de secțiune a aparatului este de cîteva ori mai mare decît în cazul gazificării în strat compact, cu îndepărtarea cenușii în stare solidă. Datorită vitezei mari de reacție, materiile combustibile ale combustibilului și vaporii de apă, practic, se folosesc complet. Prin acest procedeu se pot gazifica materiale cu un conținut mare de impurități minerale, de exemplu reziduurile de cenușă de la gazificarea în gazogene cu strat în fierbere aparentă.

Gazogenele se construiesc după tipul furnalelor. Ele sînt aparate cu contracurent, intrarea amestecului de suflare avînd loc prin gurile prevăzute în partea inferioară a aparatului și cu evacuarea zgurii tot pe la partea inferioară, prin gurile de scurgere a zgurii; introducerea combustibilului și evacuarea gazului din generator are loc pe la partea superioară. Pentru a se obține fluiditatea zgurii, se adaugă combustibilului, în caz de necesitate, fondanți, de exemplu piatră de var. Un mare interes prezintă unirea proceselor de furnal cu cele de gazogen.

3. GAZIFICAREA SUBTERANĂ A CĂRBUNELUI

D. I. Mendeleev, observînd în anul 1888 incendiile stratelor de cărbuni în bazinul Donețului, a emis, primul, ideea că arderea subterană a cărbunelui poate fi condusă astfel încît să se obțină gaz de generator. D. I. Mendeleev scria „huila se poate extrage din pămînt... nu prin tăierea în blocuri... ci prin folosirea arderii naturale subterane a stratelor de cărbuni și prin conducerea procesului de ardere astfel, încît să se obțină produse de ardere incompletă sub formă de gaze."

V. I. Lenin a acordat o foarte mare importanță gazificării subterane a cărbunilor. În anul 1913 el scria că aceasta este una din marile sarcini ale tehnicii moderne și arăta că prin punerea la punct a gazificării subterane ar putea fi economisit un consum imens de muncă și s-ar putea folosi chiar și cele mai sărace zăcăminte de cărbune de pămînt, neexploatabile în prezent.

Această îndrumare a fost tradusă în viață pentru prima dată în U.R.S.S. În urma propunerii lui Stalin a fost organizată o comisie de gazificare subterană a cărbunilor; în anul 1932 au început lucrările experimentale.

La realizarea lucrărilor experimentale au fost încercate diferite procedee de gazificare subterană. Inițial, cărbunele se gazifica sub pămînt, în stare sfărîmată. Totuși, experiențele au arătat că prin aceasta nu se poate menține un regim stabil. Rezultate mult mai bune au fost obținute la gazificarea cărbunelui în bloc, curentul de aer fiind îndreptat în lungul suprafeței cărbunelui nesfărîmat. Într-unul din procedeele de gazificare, se sapă un puț, începînd de la suprafață pînă la intersecția cu stratul de cărbune și o galerie pe întinderea stratului. De la suprafață coboară două puțuri care se unesc cu galeria orizontală (fig. 90). Masivul de cărbune, delimitat de galeria *3* și puțurile *1* și *2*, este consolidat cu bolți. Într-unul din puțuri se introduce curentul de aer; gazificarea se produce la suprafața cărbunelui, în galeria orizontală, iar iar gazul iese prin puțul vecin. Gazificarea masivului de cărbune se produce pe partea înclinată a galeriei. Pe măsura arderii stratului, zgura și acoperișul care se surpă cad jos.

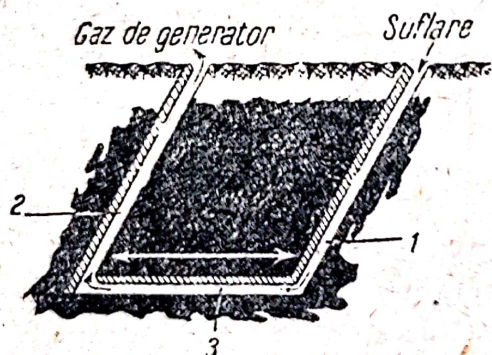


Fig. 90. Procesul de gazificare subterană:
1 și *2* — puțuri; *3* — galerie orizontală

Ca și în cazul gazogenului obișnuit, procesul se poate împărți pe zone: gazificare, cocsificare și semicocsificare și uscare, cu diferența că zonele, în stratul de cărbune, sînt distribuite atît în întinderi cît și pe panta stratului. Pentru ca gazificarea stratului să decurgă uniform, se modifică periodic direcția curentului de gaz, curentul de aer suflîndu-se alternativ printr-un puț și prin celălalt.

Procedeul descris cere executarea unor lucrări miniere considerabile. Mai eficace sînt procedeele de gazificare a cărbunelui în bloc, la care, atît forajul, cît și galeriile, se fac la zi.

Într-unul din procedeele fără lucrări miniere, stratul de cărbune se pregătește pentru gazificare cu ajutorul puțurilor de gazificare, verticale, perforate de la suprafață pînă la intersecția cu stratul de cărbune.

Printr-unul din puțuri este suflat aerul, care trece, prin porii și prin crăpăturile stratului de cărbune, pînă la celălalt puț, prin care iese la suprafață. După aceasta, se aprinde stratul. Între puțuri, în stratul de cărbune se formează, prin ardere, un canal, care înlocuiește galeria orizontală. După ce acest canal a fost format, începe procesul propriu-zis al gazificării.

4. DEPOZITAREA GAZELOR

Pentru asigurarea unui debit de gaz uniform, continuu și reglabil, este necesar să se creeze o anumită rezervă de gaz. În acest scop se folosesc rezervoare de gaz de diferite construcții. În rezervorul de gaz, gazul se găsește totdeauna la o presiune oarecare, cu ajutorul căreia el se transportă prin conductele de gaz. De aceea, rezervoarele de gaz joacă, de asemenea, rolul unui regulator de presiune.

Rezervorul de gaz cu etanșare umedă (fig. 91) constă dintr-un bazin, umplut cu apă, din clopotul *1* și din cîteva elemente telescopice (*2* și *3*). Clopotul și elementele telescopice sînt înzestrate cu jgheaburi inelare (*4* și *5*). La umplerea rezervorului cu gaz, clopotul se mișcă în sus, marginea superioară a jgheabului ridică primul telescop etc. Jgeaburile inferioare sînt umplute cu apă, care creează închiderea hidraulică.

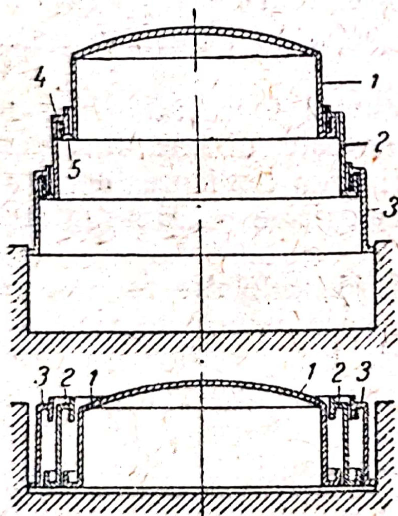


Fig. 91. Rezervor de gaz cu etanșare umedă, cu trei elemente:
1 — clopot; *2* și *3* — elemente telescopice; *4* și *5* — jgheaburi

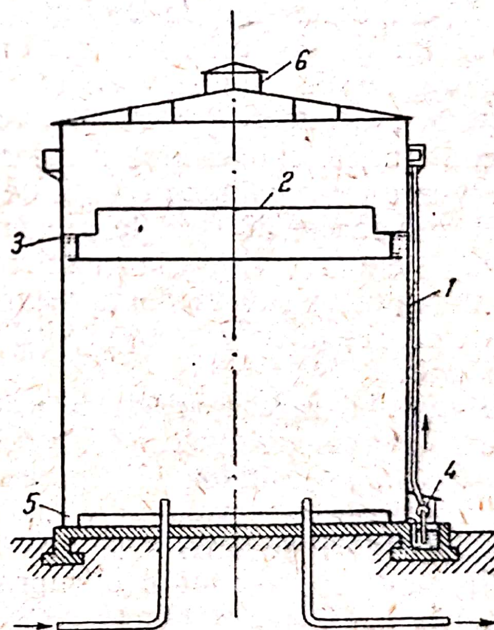


Fig. 92. Rezervor de gaz cu etanșare uscată:
1 — rezervor; *2* — disc mobil; *3* — închidere hidraulică (cu gudron); *4* — pompă pentru debitarea gudronului; *5* — jgheab pentru scurgerea gudronului; *6* — coș de ventilație

Rezervorul de gaz se leagă la rețeaua de gaze în serie sau în paralel. În primul caz, gazul ajunge în rezervor printr-o conductă de gaz și iese prin alta. În al doilea caz, există o singură conductă de gaz. Conductele de gaz sînt înzestrate cu oale de condensare, pentru colectarea apei condensate, care se golesc periodic. În timp de iarnă, rezervoarele trebuie încălzite, pentru ca temperatura apei să se mențină peste punctul de congelare. În climat aspru, rezervoarele de gaz sînt amenajate în clădiri, ceea

ce scumpeşte considerabil preţul lor de cost. In cele mai multe cazuri se limitează la încălzirea apei cu abur direct. Acest fel de rezervoare se construieşte cu capacităţi pînă la 200 000—220 000 m³.

Rezervorul de gaz cu etanşare uscată este un turn prismatic sau cilindric cu fund plan şi cu capac în formă de piramidă sau de calotă sferică (fig. 92). In interiorul rezervorului se găseşte un disc mobil, care aderă etanş de pereţi şi care se mişcă în sus şi în jos, la introducerea şi la evacuarea gazelor. Intre disc şi pereţi se creează etanşare cu ajutorul unei închideri hidraulice (cu gudron).

Aceste rezervoare uscate se construiesc în special cu capacităţi medii şi mari, reprezentînd sute de mii de m³.

Avantajele celor uscate, în comparaţie cu rezervoarele cu etanşare umedă, sînt: posibilitatea exploatării lor fără a fi necesare clădiri şi fără încălzire în timp de iarnă, constanţa presiunii gazelor, creată de greutatea discului mobil, preţul de cost redus la o capacitate de 20 000—25 000 m³. Rezervoarele de gaz cer multă atenţie în ce priveşte etanşarea. Presiunea maximă a gazelor, în ambele feluri de rezervoare, este de 225—300 mm col apă.

Rezervoare de gaz de presiune înaltă. In unele cazuri apare necesitatea depozitării gazului în stare *comprimată*, de exemplu a gazelor de sondă, a amestecului de azot şi hidrogen care se obţine la răcirea înaintată a gazului de cocserie. Pentru aceasta, se folosesc rezervoare de gaz de presiune înaltă. Aceste vase sînt de formă cilindrică sau sferică, în care gazul se păstrează la presiunea de 4—6 ata, sau chiar mai mult. Din motive de construcţie, capacitatea acestor vase nu este mare. Gazul intră în aceste rezervoare cu presiunea creată de compresoare.

Rezervoarele de gaz de presiune înaltă sînt acumulatoare atît de gaze, cît şi de energie. Energia gazului comprimat se foloseşte, de exemplu, pentru transportul său la distanţe mari. Pentru menţinerea unei presiuni constante în reţea, rezervoarele sînt prevăzute cu dispozitive pentru reglarea presiunii.

Avantajul rezervoarelor de presiune înaltă, faţă de celelalte rezervoare, este lipsa dispozitivelor de închidere şi de etanşare. Dezavantajele lor constau în necesitatea măririi considerabile a grosimii pereţilor, în cazul construirii de rezervoare de gaz de capacitate mare. La depozitarea unor cantităţi mari de gaz, este preferabil să se utilizeze un mare număr de rezervoare mici, ocupînd o suprafaţă mare. Pentru cantităţi mici de gaz (pînă la 10 000—20 000 m³) rezervoarele de gaz de înaltă presiune necesită investiţii mai mici de capital şi un consum mai redus de metal decît rezervoarele de gaz de alte tipuri.

BIBLIOGRAFIE

1. Tehnologia chimică generală a combustibililor. Sub redactarea lui S. V. Kaftanov, Goshimizdat, 1947.
2. *D. B. Ghinzburg*, Gazificarea combustibilului şi instalaţiile de generare de gaz, Ghizlegprom, 1938.
3. *G. O. Nusinov*, Gazificarea subterană a cărbunelui, GONTI, 1938.
4. *N. V. Şişakov*, Principiile fabricării gazelor combustibile, Gosenergoizdat, 1949.
5. *D. B. Ghinzburg*, Gazificarea combustibilului de calitate inferioară, Promstroizdat, 1950.

PARTEA A TREIA

SINTEZA ANORGANICĂ DE BAZĂ

CAPITOLUL X

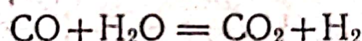
FABRICAREA HIDROGENULUI, AZOTULUI ȘI A OXIGENULUI

Hidrogenul, oxidul de carbon, azotul și oxigenul, constituie materii prime pentru sinteza celor mai importante produse chimice (amoniac, acid azotic, alcooli, hidrocarburi etc.). Ele se obțin prin prelucrarea gazelor de generator, a gazului de cocserie, a gazelor naturale combustibile, a gazelor din cuptoarele industriale și a aerului.

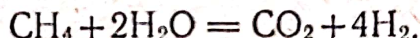
1. PROCEDEE CHIMICE DE FABRICARE A HIDROGENULUI

Procedeele de fabricare a hidrogenului se pot împărți în procedee chimice, fizice, electrochimice și biochimice.

Dintre procedeele chimice trebuie menționată, în primul rînd, reacția oxidului de carbon sau a metanului cu vaporii de apă, după schemele:



$$CO+H_2O=CO_2+H_2$$



$$CH_4+2H_2O=CO_2+4H_2.$$

Dintre procedeele fizice, are valoare industrială metoda de separare a amestecurilor gazoase prin condensare fracționată. Metodele chimice și fizice sînt descrise în acest capitol, iar cele electrochimice în capitolul XVIII.

Obținerea hidrogenului prin reacția dintre oxidul de carbon și vaporii de apă

Teoria procesului. Gazele care conțin oxid de carbon sînt folosite pentru obținerea de hidrogen, aplicînd reacția:



$$CO+H_2O=CO_2+H_2+Q \qquad (1)$$

și supunînd purificării amestecul gazos obținut, în scopul îndepărtării bioxidului de carbon și a celorlalte substanțe inutile sau dăunătoare pentru procesele de sinteză.

Reacția (1) este exotermică; căldura de reacție este de 9 175 kcal/mol la 400 °C și de 8 875 kcal/mol la 500 °C.

În anumite condiții, ea este însoțită de reacții secundare:



$$2CO=C+CO_2 \qquad (2)$$



$$CO+3H_2=CH_4+H_2O \qquad (3)$$

în care se formează negru de fum și metan.

Valorile constantelor de echilibru ale reacției (1) $K_p=\frac{p_{CO}\cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2}\cdot p_{H_2}}$ la diferite temperaturi sînt redate mai jos:

Temperatura, °C	K_p	Temperatura, °C	K_p
100	$3,42\cdot10^{-4}$	700	0,636
200	$3,83\cdot10^{-3}$	800	0,912
300	0,0233	900	1,29
400	0,0794	1 000	1,67
500	0,204	1 200	2,49
600	0,411	1 400	3,33

Cum se vede din datele prezentate, la 400 ... 500 °C (reacția la această temperatură se desfășoară destul de repede, în prezența catalizatorilor) constanta de echilibru are valorile 0,1—0,2, ceea ce arată dificultatea deplasării echilibrului. Însă, la fabricarea de hidrogen și de amestec de azot și hidrogen este necesar să se obțină un gaz cu un conținut cît mai mic posibil în oxid de carbon, din cauza dificultății de îndepărtare ulterioară a acestuia.

Deoarece reacția are loc fără modificarea volumului, nu există posibilitatea de a deplasa echilibrul prin ridicarea presiunii. Deplasarea echilibrului se realizează folosind un mare exces de vapori de apă. În fig. 93 se arată variația conținutului în oxid de carbon al gazului, după reacție, în funcție de numărul de volume de vapori de apă la un volum de oxid de carbon (compoziția inițială a gazului de generator: 34% CO, 38% H_2, 6% CO_2 și 22% gaze inerte). Cum rezultă din aceste date, o dată cu reducerea temperaturii se reduce și conținutul în oxid de carbon, insă, la 450 °C și la un exces de vapori de apă de șase ori mai mare, conținutul în oxid de carbon al gazului uscat, după reacție se apropie de 2%.

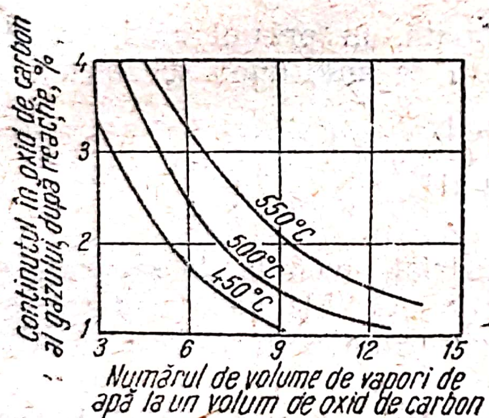


Fig. 93. Variația conținutului în oxid de carbon, în funcție de raportul dintre vaporii de apă și gaz

Dacă procesul se conduce în prezența unei substanțe oarecare, ce se combină, cu bioxidul de carbon, sau se conduce în cîteva trepte, îndepărtînd într-o măsură oarecare bioxidul de carbon, după fiecare treaptă, este necesar un exces mult mai mic de vapori de apă.

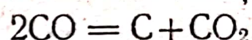
Reacția dintre oxidul de carbon și vaporii de apă este catalitică. Totuși, la temperaturi apropiate de 1 000 °C și chiar mai înalte (de exemplu, în generatoarele de gaz de apă), ea decurge și fără prezența unor catalizatori speciali. Este posibil că, în acest caz, combustibilul gazificat accelerează catalitic reacția.

Pentru reacția de mai sus se cunosc mulți catalizatori: oxizii de fier, de crom, nichel, cobalt, mangan, zinc, magneziu, vanadiu etc. Catalizatorii industriali trebuie să îndeplinească următoarele condiții principale: temperatura începutului reacției trebuie să fie cît mai joasă posibil, la o activitate și selectivitate suficient de înaltă, adică, la un exces minim de vapori

de apă, capacitatea de producție a catalizatorului[1]) trebuie să fie mare, fără a se produce reacții secundare; catalizatorul trebuie să fie durabil, adică să-și mențină activitatea timp îndelungat, lucrînd în condiții industriale, și să nu se distrugă mecanic.

Catalizatorii pe bază de oxizi de fier sînt cei mai răspîndiți în industrie, deoarece satisfac toate condițiile enumerate. Ca activatori se folosesc oxidul de crom, oxidul de aluminiu și oxidul de potasiu. Sînt cunoscuți catalizatori mai activi, de exemplu cei de cobalt, care se caracterizează printr-o capacitate de producție mai mare și printr-o temperatură mai joasă a începutului reacției; aceștia sînt, însă, mai sensibili la otrăvurile conținute în amestecurile gazoase.

În prezența catalizatorilor de fier, în cazul scăderii temperaturii și al micșorării excesului de vapori de apă, au loc reacții secundare vizibile, dintre care deosebit de dăunătoare este reacția:

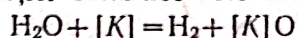


$$2CO = C + CO_2$$

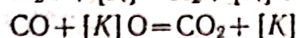
care duce la depuneri de negru de fum pe suprafața catalizatorului.

Cercetarea roentgenografică a catalizatorului de oxid de fier (după întrebuințarea lui în reacție) a arătat că el reprezintă magnetit Fe_3O_4 cu un adaos neînsemnat de Fe_2O_3.

Probabil că mecanismul reacției catalitice este următorul:



$$H_2O + [K] = H_2 + [K]O$$



$$CO + [K]O = CO_2 + [K]$$

deci, ca rezultat al reacției vaporilor de apă cu catalizatorul, pe suprafața acestuia din urmă se formează un strat adsorbit de atomi de oxigen; oxidul de carbon reacționează cu acest oxigen, eliberînd astfel suprafața catalizatorului, pe care are loc din nou reacția cu vaporii de apă.

La presiuni înalte, în prezența acestor catalizatori se observă și reacția:



$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$$

De aceea, catalizatorii de fier nu pot fi utilizați în instalațiile care lucrează la presiune înaltă. La presiuni înalte se recomandă catalizatorii de cărbune pe care s-a aplicat un strat de oxid de potasiu sau de oxid de magneziu.

Îndepărtarea bioxidului de carbon se poate realiza în cursul reacției, prin folosirea unor catalizatori capabili de a se combina cu bioxidul de carbon, de exemplu oxidul de magneziu.

Catalizatorii sînt otrăviți de către compușii cu sulf (hidrogenul sulfurat, sulfura de carbon, oxisulfura de carbon și alți compuși organici care conțin sulf), de către fosfor (conținut în gazele cuptoarelor de fosfor), de către hidrura de siliciu (conținută în gazul obținut în generatoarele cu îndepărtarea zgurii în stare lichidă), cum și de alte substanțe. Activitatea catalizatorului scade, de asemenea, ca urmare a depunerii pe suprafața lui a prafului și a uleiurilor, care se găsesc adeseori în gaze.

Față de compușii cu sulf, catalizatorii se comportă în mod diferit: catalizatorii de fier sînt otrăviți în mod reversibil, iar cei de cobalt — în mod ireversibil. Unii catalizatori, cum sînt, de exemplu, oxidul de magneziu sau oxidul de potasiu pe cărbune activ, sînt stabili față de sulf.

Otrăvirea cu hidrogen sulfurat a catalizatorului de fier, activat cu adaosuri, este reprezentată în fig. 94 (după date experimentale). Cercetarea s-a efectuat în felul următor. La început (timp de două ore) s-a trecut prin stratul de catalizator un amestec de vapori și gaz, care nu conținea hidrogen sulfurat; după aceea s-a trecut un amestec conținînd 0,5% hidrogen sulfurat. În momentul în care a început să se adauge în amestec hidrogen

---

[1]) Se numește capacitate de producție a catalizatorului cantitatea de produs care se obține pentru unitatea de volum a catalizatorului, în unitatea de timp.

sulfurat, activitatea catalizatorului a început să scadă (conținutul în oxid de carbon al gazului evacuat a început să crească). După un timp anumit, activitatea catalizatorului s-a stabilit la un anumit nivel constant. După ce conținutul în hidrogen sulfurat al amestecului s-a mărit la 0,8%, a început o nouă scădere a activității catalizatorului, iar după un anumit timp s-a stabilit din nou un grad constant de activitate (mai redus în comparație cu perioada precedentă). Cînd s-a trecut apoi din nou peste catalizator un amestec pur, fără hidrogen sulfurat, activitatea catalizatorului a crescut treptat, pînă la nivelul inițial.

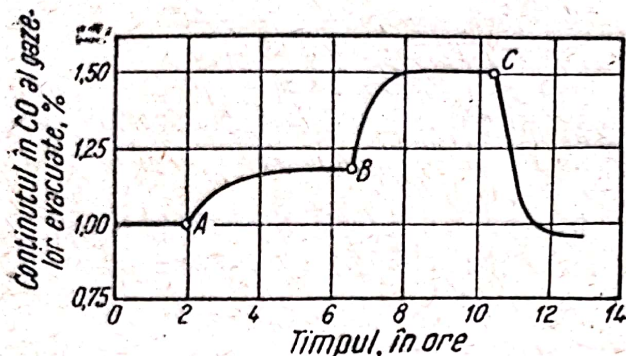
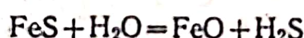


Fig. 94. Variația activității catalizatorului ca urmare a otrăvirii lui de către hidrogenul sulfurat:
A — adaos de 0,5% H_2S; *B* — mărirea conținutului în hidrogen sulfurat la 0,8% H_2S; *C* — trecerea unui gaz pur

Otrăvirea ireversibilă a catalizatorului de cobalt, datorită hidrogenului sulfurat, decurge într-un mod diferit: la trecerea amestecului care conține hidrogen sulfurat, activitatea catalizatorului scade și nu se mai restabilește în cazul trecerii ulterioare a unui amestec pur.

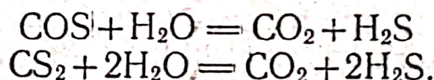
Otrăvirea reversibilă cu hidrogenul sulfurat a catalizatorului de fier este considerată ca o consecință a formării de compuși cu sulf pe porțiunile active ale suprafeței catalizatorului, care, în condițiile procesului de oxidare a oxidului de carbon, reacționează cu vaporii de apă. Partea din suprafața catalizatorului ocupată de către compușii cu sulf depinde de poziția echilibrului în sistemul



$$FeS + H_2O = FeO + H_2S$$

Aceste concepții sînt confirmate de variația gradului de scădere a activității catalizatorului în funcție de conținutul în vapori de apă al amestecului de vapori de apă și gaz: odată cu mărirea conținutului în vapori de apă, celelalte condiții fiind identice, activitatea catalizatorului scade într-o măsură mai mică.

Compușii organici ai sulfului reacționează pe catalizator, cu vaporii de apă, formînd hidrogen sulfurat:



$$COS + H_2O = CO_2 + H_2S$$
$$CS_2 + 2H_2O = CO_2 + 2H_2S.$$

De aceea, otrăvirea catalizatorului de către acești compuși are același caracter ca și otrăvirea cu hidrogen sulfurat.

Deși otrăvirea catalizatorilor de fier de către compușii cu sulf este reversibilă, totuși, pentru mărirea activității catalizatorilor și pentru a se evita coroziunea aparaturii și a mașinilor, este rațional ca amestecul de gaze să fie purificat de combinațiile cu sulf.

Schemele tehnologice și aparatura. Schemele tehnologice de obținere a hidrogenului prin reacția dintre oxidul de carbon și vaporii de apă se deosebesc în funcție de procedeul prin care se obține un randament mare de hidrogen. În majoritatea cazurilor, reacția se conduce folosind un exces mare de vapori de apă, pentru deplasarea echilibrului. Prezintă interes și metodele de obținere a unui randament mare de hidrogen prin îndepărtarea bioxidului de carbon.

Îndepărtarea bioxidului de carbon poate fi realizată treptat sau continuu. În cazul îndepărtării treptate a bioxidului de carbon, oxidul de carbon se oxidează la început

numai parțial cu vaporii de apă, se îndepărtează bioxidul de carbon și apoi amestecul de vapori de apă și gaz este trecut într-un al doilea aparat de contact, în care oxidul de carbon se oxidează aproape complet. Pentru îndepărtarea continuă a bioxidului de carbon în decursul reacției, drept catalizator se întrebuințează, de exemplu, dolomită arsă. Aceasta se arde, se răcește la circa 450 °C, cu aer, apoi se trece peste ea amestecul inițial de reacție. După un timp anumit, se efectuează regenerarea catalizatorului prin ardere, cînd are loc descompunerea carbonaților formați.

Avantajul acestor procedee constă în obținerea unui amestec gazos cu un conținut foarte mic în oxid de carbon, ceea ce nu se poate realiza la efectuarea reacției fără îndepărtarea bioxidului de carbon. Totuși, aceste scheme nu au căpătat o răspîndire largă, deoarece sînt complicate.

Procesul de mai sus se efectuează pentru obținerea hidrogenului, a amestecului de azot și hidrogen sau a amestecului de hidrogen și oxid de carbon. În funcție de scopul procesului, se folosesc gaze de generator cu compoziții diferite, iar reacția se conduce pînă la un grad mai mult sau mai puțin complet.

La producerea amestecului de azot și hidrogen, gazul inițial de generator trebuie să conțină o cantitate de azot care să întreacă de trei ori (în volum) cantitatea de hidrogen și de oxid de carbon. Un asemenea gaz se poate obține amestecînd în proporții determinate gazul de aer și gazul de apă, sau folosind, pentru gazificarea combustibilului, un amestec de vapori de apă și aer, îmbogățit cu oxigen. Gradul de oxidare al oxidului de carbon trebuie să fie cît mai mare posibil, pentru a se obține un randament mai mare de hidrogen și o cantitate cît mai mică posibil de oxid de carbon, care trebuie îndepărtat din amestecul de azot și hidrogen (oxidul de carbon reprezintă o otravă pentru catalizatorii utilizați la sinteza amoniacului).

La fabricarea hidrogenului se folosește un gaz de generator cu un conținut minim de impurități, de exemplu gazul de apă. Gradul de oxidare a oxidului de carbon trebuie să fie, de asemenea, cît mai mare posibil.

La fabricarea amestecului gazos care conține două volume de hidrogen la un volum de oxid de carbon, de exemplu la sinteza alcoolului metilic, trebuie oxidată numai o parte din oxidul de carbon conținut în gazul de apă. Un amestec cu asemenea compoziție se poate obține supunînd prelucrării numai o parte din gazul de generator, oxidînd puternic oxidul de carbon și amestecînd amestecul gazos, astfel obținut, cu cealaltă parte a gazului de generator.

Procesul se efectuează de preferință la presiune atmosferică.

În unele cazuri, reacția se efectuează la presiune înaltă, deși în acest caz nu are loc o deplasare a echilibrului. Astfel, în cazurile cînd, în vederea operațiilor ulterioare, gazul trebuie comprimat, efectuarea reacției la presiune înaltă duce la o economie de energie: după reacție, volumul gazului uscat este mai mare decît volumul gazului inițial (se adaugă hidrogenul nou format) și, respectiv, consumul de energie pentru comprimarea gazului inițial este mai mic decît pentru comprimarea gazului după reacție. Instalația care funcționează la presiune ocupă un spațiu mai mic: volumul gazului este mai mic și capacitatea de producție a catalizatorului este mai mare. La efectuarea reacției la presiune este nevoie de abur de înaltă presiune și de materiale de calitate superioară pentru construcția aparaturii; în afară de aceasta, formarea de metan, ca produs secundar de reacție, se intensifică.

Alegerea temperaturii procesului este determinată de faptul că echilibrul se deplasează în sensul formării de produse de reacție, la scăderea temperaturii, iar viteza de reacție se mărește, în cazul ridicării temperaturii. Condiția optimă pentru reacțiile de acest fel este crearea, la sfîrșitul procesului, a celei mai joase temperaturi pentru deplasarea echilibrului; însă,

în cursul reacției, pentru accelerarea ei, se menține o temperatură mai ridicată (v. oxidarea bioxidului de sulf cap. XIII). În acest caz, capacitatea de producție maximă a catalizatorului se atinge la un randament maxim. Un asemenea regim necesită preîncălzirea gazului înainte de reacție și evacuarea treptată a căldurii din amestecul de reacție. Evacuarea treptată a căldurii, se realizează de obicei, prin așezarea catalizatorului în straturi și prin instalarea între ele a unor schimbătoare de căldură. În cazul dat, această problemă poate fi rezolvată mai simplu: după oxidarea unei părți din oxidul de carbon care se găsește în amestecul de vapori și gaz, în amestecul fierbinte se introduce direct apă. Apa se evaporă, din care cauză amestecul se răcește pînă la temperatura necesară, îmbogățindu-se în același timp în vapori de apă.

În fig. 95 este reprezentată schema instalației care funcționează la presiunea atmosferică, fără îndepărtarea căldurii în cursul reacției. În acest caz, pentru conducerea reacției, este necesar un mare exces de vapori de apă. În schemă este pevăzută o recuperare cît mai complet posibilă a căldurii amestecului de vapori și gaz, după reacție, pentru încălzirea amestecului inițial, înainte de reacție.

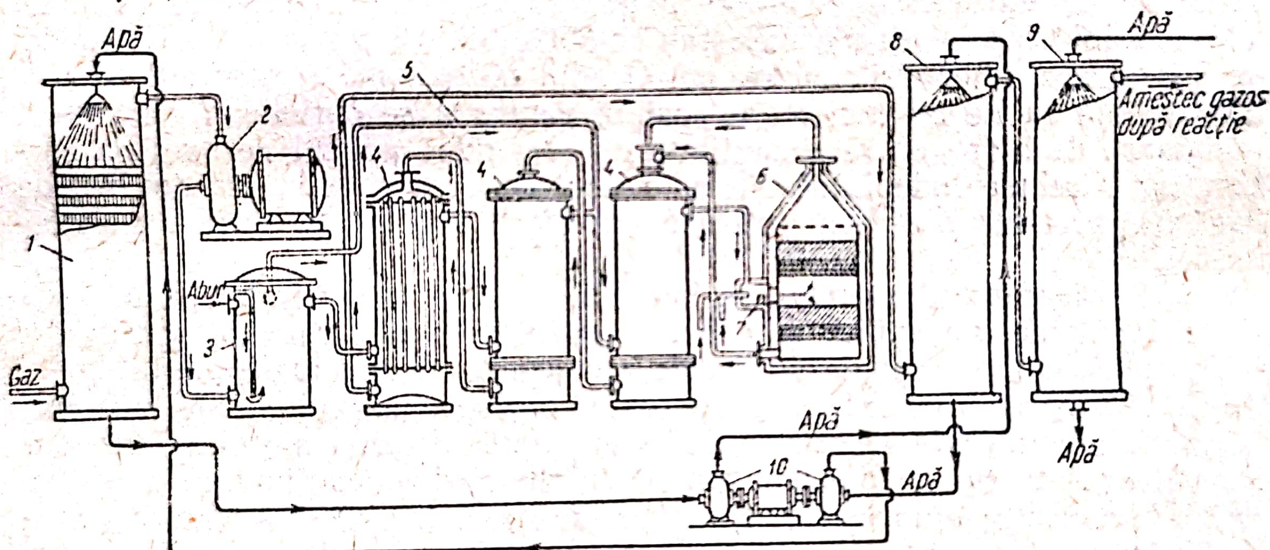


Fig. 95. Schema instalației pentru reacția gazului de apă cu vaporii de apă:
1 — turn de saturare cu vapori de apă; *2* — turboventilator; *3* — amestecător pentru gaz și vapori de apă; *4* — schimbătoare de căldură; *5* — conductă de ocolire; *6* — reactor; *7* — preîncălzitor de pornire; *8* — turn pentru preîncălzirea apei; *9* — turn de condensare; *10* — pompe

Gazul de generator intră în turnul de saturare cu vapori de apă *1*, în care este stropit cu apă fierbinte, cu temperatura de circa 85 °C. Gazul și apă. În schemă este prevăzută o recuperare cît mai complet posibilă a căl- vapori de apă și gaz, care conține circa un volum de abur la un volum de gaz. Turnul este constituit dintr-un cilindru din tablă de oțel, nituit, acoperit la exterior cu un strat termoizolant. În scopul unui contact mai bun al gazului cu apa, turnul este umplut cu grătare de lemn sau cu inele de material ceramic.

După aceasta, amestecul de vapori de apă și gaz este comprimat cu ajutorul turboventilatorului *2*, la o presiune de 2 500—3 000 mm col. apă, necesară pentru învingerea rezistenței pe traseul gazului în toate aparatele următoare. Din turboventilator, amestecul de vapori de apă și gaz

intră în amestecătorul *3*, în care i se adaugă vapori de apă; amestecul obținut conține circa 7,5 volume de vapori de apă la 1 volum de oxid de carbon. Din amestecător, gazul trece succesiv prin cele trei schimbătoare de căldură *4*, în care se încălzește prin schimb de căldură cu amestecul care a reacționat. În aparat, temperatura poate fi reglată, trecînd o parte din amestecul de vapori de apă și gaz, prin conducta de ocolire *5*, direct în al treilea schimbător de căldură. Din al treilea schimbător de căldură, amestecul intră în reactorul *6*. Acest aparat este alcătuit dintr-un cilindru de oțel căptușit cu cărămidă refractară și izolat, la exterior, cu material termoizolant; pe cele două grătare ale sale este așezat catalizatorul (dimensiunile aproximative ale aparatului: diametru 3 m, înălțime 7 m, cantitatea de catalizator — circa 19 t). Amestecul, despărțindu-se în două fluxuri, trece prin ambele straturi de catalizator și intră în schimbătoarele de căldură. Încălzirea aparatului la pornire, și ridicarea temperaturii din el, în cazul dereglării procesului, se face cu ajutorul preîncălzitorului de pornire *7*.

Trecînd succesiv prin cele trei schimbătoare de căldură, amestecul se răcește la circa 160 °C și intră în turnul pentru preîncălzirea apei *8*. Acest turn este stropit cu apa care se scurge din turnul de saturare cu vapori de apă. Aici, apa se încălzește și, cu ajutorul unei pompe centrifuge, este împinsă înapoi în turnul de saturare cu vapori de apă. Răcirea finală a gazului se produce în turnul de condensare *9*, în care gazul este stropit cu apă care are temperatura obișnuită. Turnul pentru preîncălzirea apei și cel de condensare sînt construite la fel ca turnul de saturare cu vapori de apă. Gradul de oxidare al oxidului de carbon este de circa 96% în raport cu oxidarea la starea de echilibru, iar amestecul gazos uscat conține circa 2,5% CO.

Dezavantajele instalației sînt: volum mare, capacitate de producție insuficientă a catalizatorului, consum mare de abur. Aceste dezavantaje sînt provocate de abaterea de la regimul optim al regimului termic din aparatul de reacție.

În fig. 96 este reprezentat un aparat de contact cu introducerea apei în amestecul de vapori de apă și gaz. În acest aparat, catalizatorul este așezat pe cîteva rafturi formate din grătare *1*. Fluxul principal de amestec trece prin schimbătorul de căldură tubular *2*. Pentru reglarea temperaturii, amestecul se poate dirija în reactor direct pe catalizator, prin conducta de ocolire *3*. Amestecul de vapori de apă și gaze trece de sus în jos prin toate straturile de catalizator și este evacuat din aparat. În partea de mijloc a aparatului se află evaporatorul *4* cu umplutură. Aici, amestecul este stropit cu lichid condensat, pentru scăderea temperaturii.

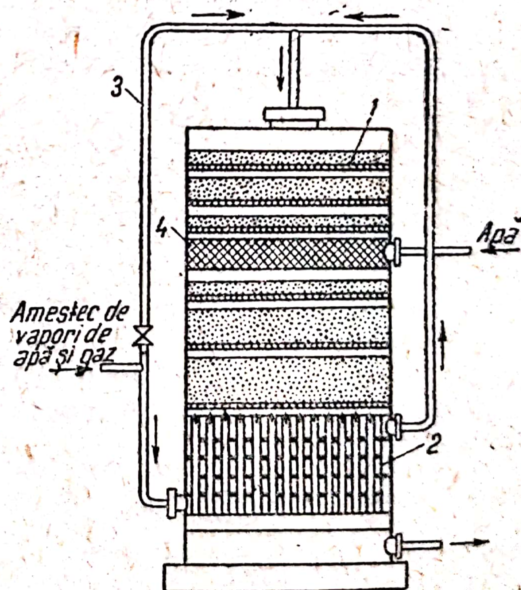


Fig. 96. Aparatul de contact cu introducerea apei în amestecul de vapori și gaz:
1 — rafturi formate din grătare; *2* — schimbător de căldură tubular; *3* — conductă de ocolire; *4* — evaporator

Regimul termic aproximativ al reacției de contact:

	Temperatura, °C
La intrarea în schimbătorul de căldură	100
La intrarea în stratul superior de catalizator . . .	400
La intrarea în evaporator	500
La ieșirea din evaporator	400
La ieșirea din ultimul strat de catalizator	450
La ieșirea din schimbătorul de căldură	200

Din cantitatea totală de vapori de apă, conținută în amestecul de vapori de apă și gaz, circa 50% se obține în turnul de saturare cu vapori de apă, 10% se obține în aparatul de contact, prin evaporarea condensatului, și 40% se introduce în instalație, din exterior. Circa 28% din cantitatea de vapori de apă conținută în amestec reacționează cu oxidul de carbon.

Se poate atinge o ameliorare a indicilor principali ai procesului — mărirea gradului de oxidare a oxidului de carbon și scăderea consumului de abur — prin folosirea unor catalizatori mai activi la temperatură joasă. O importanță esențială are, de asemenea, și puritatea gazelor care trec peste catalizator. La început s-a lucrat fără a îndepărta compușii cu sulf ai gazului, conținutul în sulf atingînd 3 g/m^3 și chiar mai mult. Scăderea conținutului în sulf la 0,2—0,3 g/m^3 a mărit considerabil capacitatea de producție a aparaturii și a micșorat coroziunea.

Mai jos este redat calculul aproximativ al indicilor principali ai procesului de prelucrare a gazului de generator, la presiunea atmosferică.

Sînt date:

1. Compoziția gazului uscat de generator, obținut prin amestecarea gazului de apă și a amestecului de gaz de aer și de vapori de apă (v. tabela 17).
2. Raportul dintre vaporii de apă și gazul de generator este 2,5.
3. Temperatura medie de reacție este 500 °C.
4. Gradul de conversie la atingerea echilibrului este 98%.

Se cere calcularea gradului de oxidare a oxidului de carbon, în condițiile date.

La început se rezolvă această problemă, în formă generală. Se admite că gazul uscat de generator conține (în fracțiuni molare):

CO	a
H_2	b
CO_2	c

La 1 mol de gaz se introduc n mol de vapori de apă. Notînd cu x gradul de oxidare a oxidului de carbon în fracțiuni de unitate, atunci, pentru starea de echilibru rezultă:

$$K=\frac{p_{CO}\cdot p_{H_2O}}{p_{H_2}\cdot p_{CO_2}}=\frac{a(1-x)\,(n-ax)}{(b+ax)\,(c+ax)}$$

în care: K este constanta de echilibru, egală, în condițiile date, cu 0,204 (v. pag. 280).

Inlocuind în această ecuație valorile lui K, a, b, c și n, se obține $x=0{,}92$. Gradul de oxidare a oxidului de carbon va fi egal, în acest caz, cu $0{,}92\cdot0{,}98=0{,}902$ sau 90,2%.

Se calculează apoi compoziția gazului.

În tabela 17 sînt redate rezultatele calculelor compoziției și cantității de gaze, pentru trei puncte ale schemei tehnologice: 1) înainte de intrarea în reactor, 2) la ieșirea din reactor și 3) la ieșirea din turnul de condensare (fără a ține seama de vaporii de apă rămași în gaz). Calculul s-a efectuat pentru 100 m^3 gaz uscat de generator.

Procedeul de fabricație descris este larg răspîndit în industrie; pe el se bazează actualmente circa 50% din producția mondială de hidrogen. Este deosebit de important faptul că prin acest procedeu se pot obține gaze necesare uzinelor de sinteză, utilizîndu-se diferite feluri de combustibili locali.

Tabela 17

Bilanțul materialelor la prelucrarea gazului de generator

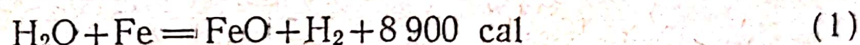
Substanța	Compoziția inițială		Compoziția înainte de intrarea în reactor		Compoziția la ieșirea din reactor		Compoziția la ieșirea din turnul de condensare	
	m^3	% în volum	m^3	% în volum	m^3	% în volum	m^3	% în volum
1. gaz de generator								
CO	34,3	34,3	34,3	9,8	3,4	0,97	3,4	2,6
H_2O	0,0[1]	0,0	250,0[2]	71,4	219,1	62,6	0,0[1]	0,0
H_2	36,6	36,6	36,6	10,5	67,5	19,3	67,5	51,6
CO_2	6,6	6,6	6,6	1,9	37,5	10,7	37,5	28,6
N_2	22,0	22,0	22,0	6,3	22,0	6,3	22,0	16,8
CH_4+Ar	0,5	0,5	0,5	0,14	0,5	0,14	0,5	0,38
	100,0	100,0	350,0	100,0	350,0	100 0	130,9	100,0
2. Vapori de apă	250,0	—	—	—	—	—	219,1	—
Total . .	350,0	—	350,0	—	350,0	—	350,0	—

[1]) Conținutul în vapori de apă al gazului inițial și al gazului obținut se neglijează.
[2]) Vaporii de apă se obțin prin evaporarea apei în turnul de saturare cu vapori de apă din afară și în aparatul de contact și, suplimentar, în circuit se introduc vapori de apă din afară.

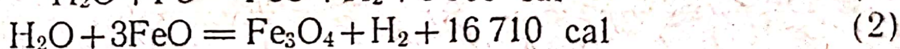
Procedeul de obținere a hidrogenului prin trecerea vaporilor de apă peste fier încălzit la roșu

Acest procedeu se folosește de cîteva decenii în uzinele de hidrogenare a grăsimilor și în cîteva fabrici de sinteză a amoniacului.

Principiul procedeului constă în aceea că apa este redusă de către fier și de către oxidul feros:

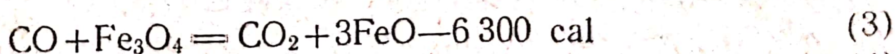


$$H_2O+Fe=FeO+H_2+8\,900 \text{ cal} \qquad (1)$$



$$H_2O+3FeO=Fe_3O_4+H_2+16\,710 \text{ cal} \qquad (2)$$

Pentru reducerea fierului din oxizii care se formează, se folosește gazul de apă. În acest caz, reacțiile reprezentate prin ecuațiile (1) și (2) se produc în sens invers; de asemenea, au loc și reacțiile dintre oxizii de fier și oxidul de carbon:



$$CO+Fe_3O_4=CO_2+3FeO-6\,300 \text{ cal} \qquad (3)$$



$$CO+FeO=CO_2+Fe+1\,500 \text{ cal} \qquad (4)$$

Așadar, procesul este discontinuu.

Reducerea apei [ecuațiile (1) și (2)] are loc cu degajare de căldură. În consecință, la scăderea temperaturii echilibrul se deplasează în sensul formării de hidrogen. La temperatura de 700 °C, necesară pentru desfășurarea procesului cu o viteză suficientă, amestecul la starea de echilibru conține 63% hidrogen, în cazul cînd reacția decurge după ecuația (1), și 40,9% dacă ea decurge după ecuația (2). Prin urmare, în această situație, vaporii de apă nu sînt utilizați în întregime. În cazul procesului invers, al reducerii fierului, gazul de apă este utilizat incomplet din punctul de vedere al condițiilor de echilibru.

Procesul tehnologic decurge în trei etape. În prima etapă se produce reducerea fierului de către gazul de apă. În a doua etapă se suflă în aparat vapori de apă, pentru îndepărtarea resturilor de gaz de apă. În a treia etapă se obține hidrogenul. Produsul este impurificat cu impuritățile din gazul de apă. În afară de aceasta, compușii cu sulf, conținuți în minereul de fier, formează hidrogen sulfurat și alte combinații, prin reacția cu vaporii de apă. În cazul în care gazul se folosește pentru sinteza amoniacului, el trebuie supus unei purificări minuțioase.

Intermitența procesului, consumul mare de gaz de apă și necesitatea purificării hidrogenului, fac ca procedeul de reducere a vaporilor de apă cu ajutorul fierului incandescent să fie nerentabil pentru fabricile care consumă cantități mari de hidrogen și care impun condiții severe cu privire la puritatea lui.

Obținerea hidrogenului din metan

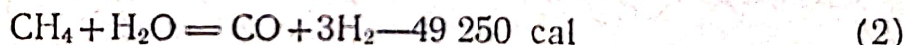
Metanul are o mare importanță ca materie primă pentru obținerea hidrogenului. Multe gaze naturale conțin pînă la 90—99% CH_4. Gazul de cocserie conține 25—30% CH_4; la prelucrarea gazului de cocserie prin răcire avansată, metanul se concentrează în fracțiunea de metan (pag. 318). Gaze cu un conținut mare în metan se obțin, de asemenea, la procesul de semicocsificare a cărbunilor minerali.

Hidrogenul se obține din metan prin disociere termică (cracare):



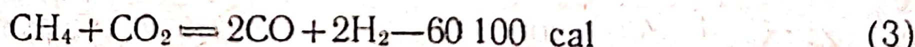
$$CH_4 = C + 2H_2 - 16\,963 \text{ cal} \qquad (1)$$

prin tratare cu vapori de apă:

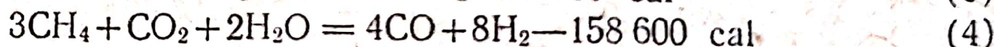


$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 - 49\,250 \text{ cal} \qquad (2)$$

prin reacție cu bioxid de carbon sau cu un amestec de bioxid de carbon și vapori de apă:

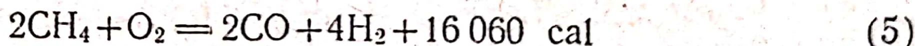


$$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2 - 60\,100 \text{ cal} \qquad (3)$$



$$3CH_4 + CO_2 + 2H_2O = 4CO + 8H_2 - 158\,600 \text{ cal} \qquad (4)$$

prin reacție cu oxigen:



$$2CH_4 + O_2 = 2CO + 4H_2 + 16\,060 \text{ cal} \qquad (5)$$

Prin toate aceste procedee, în afară de primul, se obțin amestecuri gazoase cu conținut mare în oxid de carbon. Amestecurile se supun unei prelucrări suplimentare cu vapori de apă, pentru conversia oxidului de carbon:



$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \qquad (6)$$

Cracarea metanului (v. de asemenea pag. 229). În cazul folosirii hidrogenului pentru sinteza amoniacului sau a metanolului, urmele de metan din hidrogen nu trebuie să reprezinte mai mult decît 0,5%.

Cracarea metanului se efectuează la 900 ... 1 100 °C, într-un cuptor cu umplutură, căptușit cu cărămidă refractară. Procesul decurge în două etape. În prima etapă se arde în cuptor gazul metan cu aer, în care caz temperatura se ridică la 1 100 °C, iar în a doua etapă se trece prin cuptor numai gaz metan. Datorită căldurii acumulate de umplutură, gazul se încălzește și se desfășoară procesul endotermic de cracare a metanului. După ce temperatura a scăzut la 900 °C, se încălzește din nou cuptorul, prin arderea

gazului. Așadar, procesul este asemănător cu procesul discontinuu de fabricare a gazului de apă, descris la pag. 268.

În afară de hidrogen, gazul de cracare conține metan neintrat în reacție, oxid de carbon, bioxid de carbon, hidrocarburi nesaturate (acetilenă, etilenă), benzen și naftalină. Gazul se spală cu ulei, pentru îndepărtarea benzenului și a naftalinei, și cu apă sub presiune, pentru extragerea bioxidului de carbon. După aceasta, gazul este supus unei răciri avansate și este spălat cu azot lichid (v. pag. 320).

Ca produs secundar, la cracarea metanului se obține negru de fum, utilizat la fabricarea unor obiecte de cauciuc și pentru alte scopuri. Negrul de fum se separă din gazele evacuate din cuptor, după răcirea lor în filtre speciale. Adeseori, cracarea metanului se execută numai în scopul obținerii negrului de fum.

Reacția metanului cu vaporii de apă. Echilibrul reacției dintre vaporii de apă și metan, luate în rapoarturi stoechiometrice, la presiunea atmosferică și la 940 °C se caracterizează prin următorul conținut al componenților (în %).

CH_4	0,5
H_2O	0,5
CO	24,8
H_2	74,1

Echilibrul poate fi deplasat spre dreapta prin mărirea cantității de vapori de apă a amestecului, peste cantitatea stoechiometrică, fapt care permite să se scadă întrucîtva temperatura.

În absența catalizatorilor, reacția metanului cu vaporii de apă decurge cu mare viteză la 1 300 °C și la temperaturi mai înalte. Pentru efectuarea procesului la o temperatură mai joasă (ceea ce, după condițiile stării de echilibru, este posibil) este necesară folosirea catalizatorilor. În prezența catalizatorilor de nichel, reacția se desfășoară cu viteză suficientă pentru scopurile industriale la temperatura de 800 ... 900 °C. Ca activatori ai catalizatorului de nichel se utilizează oxidul de magneziu, oxidul de aluminiu etc. Catalizatorii se aplică pe suporți din materiale refractare.

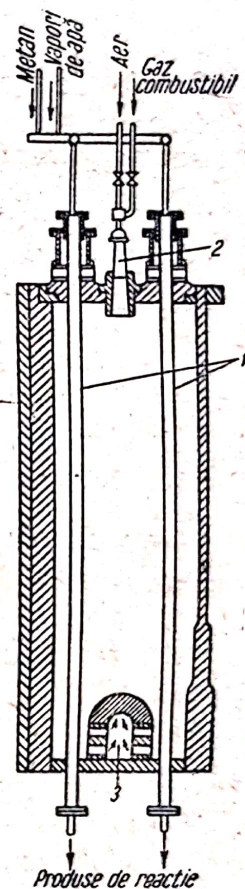


Fig. 97. Aparat pentru reacția metanului cu vaporii de apă:

1 — țeavă pentru încărcarea catalizatorului; *2* — arzătoare de gaz; *3* — canal orizontal de fum

Obținerea hidrogenului prin reacția metanului cu vaporii de apă, cu hidroxidul de carbon sau cu amestecurile lor, reprezintă un proces endotermic. Aportul de căldură necesară poate fi realizat prin diferite metode: încălzirea exterioară a aparatului, adăugarea de oxigen în amestecul gazos conținînd metan (care în acest caz arde parțial), alternarea etapei de reacție a metanului cu vapori de apă sau cu bioxid de carbon, cu etapa de ardere a metanului (v. gazificarea combustibilului solid, pag. 269).

În cazul încălzirii exterioare este necesar ca aparatele de reacție să fie confecționate din oțel rezistent la temperaturi înalte. În acest scop sînt adecvate oțelurile cu un conținut de 25% Cr și 20% Ni. Catalizatorul se încarcă în țevi confecționate dintr-un astfel de oțel. Țevile *1* se montează în cuptorul în care se arde gazul combustibil (fig. 97). Procesul se con-

duce la circa 800 °C. Deoarece catalizatorul este otrăvit de către compușii cu sulf, gazul trebuie bine purificat în prealabil, îndepărtîndu-se hidrogenul sulfurat și compușii organici cu sulf.

Obținerea hidrogenului prin oxidarea incompletă a metanului. Acest proces decurge la temperatura de circa 1 200 °C [conform reacției (5)]. Gazul obținut conține pînă la 5% CH_4 și de aceea este supus unei prelucrări ulterioare, prin reacție cu vaporii de apă, conform schemei descrisă mai sus.

2. PURIFICAREA GAZELOR

Purificarea gazelor de compușii cu sulf

Gazele de generator, gazul de cocserie, gazele naturale combustibile, produsele lor de reacție cu vaporii de apă și alte amestecuri gazoase, conțin compuși cu sulf: hidrogen sulfurat, oxisulfură de carbon, sulfură de carbon, mercaptani, tiofen etc. Aceste substanțe constituie otrăvuri pentru majoritatea catalizatorilor folosiți în procesele de sinteză. Îndepărtarea lor este obligatorie în cazul folosirii gazelor la alimentarea orașelor și este recomandabilă în cazul folosirii lor în industrie, drept combustibil.

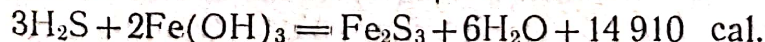
S-au elaborat și se aplică în industrie numeroase procedee de purificare a gazelor de compușii cu sulf. În prezent cele mai răspîndite sînt procedeele de purificare cu ajutorul hidroxidului de fier, al cărbunelui activ, al soluției de arsenit și carbonat de sodiu, cum și procedeul cu etanolamine. În unele cazuri este rațional să se combine două metode de purificare.

Purificarea de compușii cu sulf este adeseori combinată cu purificarea gazelor de alte impurități nedorite, de exemplu de bioxid de carbon și de oxizi de azot.

Procedeele de purificare pentru îndepărtarea compușilor cu sulf pot fi împărțite în două grupe, în raport cu tipul de reacții chimice: 1) procedee în care hidrogenul sulfurat este oxidat pînă la sulf elementar și 2) procedee în care hidrogenul sulfurat este combinat cu baze, formînd compuși cu sulf. Prin descompunerea acestora, se obține hidrogenul sulfurat concentrat.

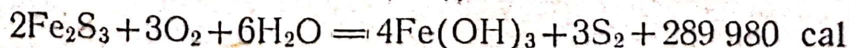
După starea de agregare a substanțelor utilizate pentru absorbția compușilor cu sulf, se deosebesc procedee de îndepărtare a sulfului pe cale „uscată" și pe cale „umedă".

Purificarea cu mase solide, care conțin hidroxid de fier. Hidrogenul sulfurat reacționează cu hidroxidul feric după schema:



$$3H_2S + 2Fe(OH)_3 = Fe_2S_3 + 6H_2O + 14\,910 \text{ cal.}$$

Dacă în gazul purificat se află oxigen și vapori de apă, sulfura ferică ce se formează reacționează cu ele, regenerînd hidroxidul de fier:



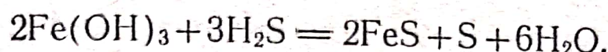
$$2Fe_2S_3 + 3O_2 + 6H_2O = 4Fe(OH)_3 + 3S_2 + 289\,980 \text{ cal}$$

și intră din nou în reacție cu hidrogenul sulfurat.

Pe măsura creșterii cantității de sulf combinată cu masa solidă, suprafața masei pe care au loc aceste reacții se micșorează și, corespunzător, se reduce și gradul de purificare a gazului de hidrogenul sulfurat. Cantitatea maximă de sulf care poate fi legată de masă se numește *capacitatea*

ei de sulfurare. Capacitatea de sulfurare a masei de purificare depinde de procedeul de pregătire a masei și de regimul de purificare și reprezintă 30% pînă la 60% din greutatea masei.

Absorbția hidrogenului sulfurat decurge după schema arătată mai sus, numai în cazul reacției alcaline a masei, de exemplu în prezența hidroxidului de calciu. Masa cu reacție neutră sau acidă reacționează cu formarea de sulfură feroasă:



$$2Fe(OH)_3 + 3H_2S = 2FeS + S + 6H_2O.$$

Sulfura feroasă reacționează mai lent cu oxigenul decît sulfura ferică și se oxidează ușor, cu formare de sulfați de fier. De aceea, procesul trebuie să se conducă astfel, încît să nu se formeze sulfură feroasă.

Odată cu hidrogenul sulfurat, se extrage din gaz și cianul, formîndu-se albastru de fier, iar în anumite condiții se extrag și oxizii de azot. Compușii organici cu sulf se combină în mică măsură cu masa absorbantă.

Reacția dintre hidroxidul feric și hidrogenul sulfurat este nereversibilă; gradul de purificare a gazului nu este limitat deci de starea de echilibru, ci este determinat de durata de contact a gazului cu masa. Timpul de contact se stabilește în funcție de viteza de regenerare a hidroxidului feric, care este de circa trei ori mai mică decît viteza de absorbție a hidrogenului sulfurat.

Pentru a se obține un grad înalt de purificare (pînă la un conținut de maximum 1 mg de hidrogen sulfurat la 1 m³ de gaz) durata de contact a gazului cu masa absorbantă trebuie să fie de 3 pînă la 5 min. În acest caz, viteza gazului se menține în limitele 5—10 mm/s, ca urmare a rezistenței mari a masei.

Pentru prepararea masei absorbante se folosește de obicei limonit, care conține oxid de fier hidratat, modificația *α*. Minereul se fărîmițează, se amestecă cu rumeguș de lemn și cu var și se udă cu apă. Compoziția aproximativă a masei uscate (în %) este următoarea:

Limonit	95
Rumeguș	4
Var	1

Ca mase absorbante se folosesc, de asemenea, deșeurile din industria aluminiului, obținute la topirea bauxitelor cu carbonat de sodiu (așa-numitul nămol roșu sau „masă lux").

Absorbția decurge mult mai energic în cazul întrebuințării materialelor în formă de tablete: se micșorează de cîteva ori rezistența fluxului de gaz și se mărește capacitatea de sulfurare.

Se cunosc procedee de obținere a maselor absorbante pe cale artificială. De exemplu, se propune fabricarea oxidului de fier activat, din cenuși de pirită (deșeuri de la fabricarea acidului sulfuric) prin sinterizarea lor cu sodă, la 1 000 °C și cu solubilizarea ulterioară a masei. In cazul folosirii unor asemenea materiale, viteza de absorbție a hidrogenului sulfurat crește de cîteva ori.

Condițiile de purificare sînt determinate în special de către reacția, mult mai lentă, de regenerare a hidroxidului feric, pentru care temperatura optimă este de circa 30 °C, la o umiditate a masei de circa 30%. Reducerea umidității masei, ca urmare a supraîncălzirii, duce la aglomerarea ei, iar condensarea vaporilor de apă duce la o alcalinitate a masei. In acest caz, s-a propus ca gazului să i se adauge amoniac.

În cazul cînd gazele au un conținut mare în hidrogen sulfurat, masa se consumă repede și, afară de aceasta, este greu să se mențină tempera-

tura optimă. De aceea, acest procedeu se folosește actualmente pentru purificarea gazelor cu un conținut redus în hidrogen sulfurat (de exemplu, pînă la 10 g/m³ N sau, mai bine, pînă la 1 g/m³ N), cînd este nevoie de un grad înalt de purificare a acestora. Adeseori, purificarea „uscată" se combină cu alte procedee, eficace în cazul unui conținut mare în hidrogen sulfurat, dar care nu dau un grad înalt de purificare.

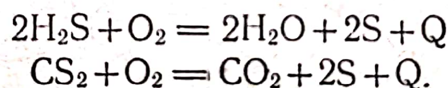
Procesul se efectuează în aparate în formă de cutii cu rafturi. Mult mai eficace și mai puțin greoaie este purificarea în turnuri.

Masa epuizată, conținînd sulfură ferică, poate fi folosită, de exemplu, pentru fabricarea acidului sulfuric.

Masele care conțin hidroxid feric absorb și oxizii de azot. Oxidul de azot este o impuritate deosebit de dăunătoare, atunci cînd gazul este trimis, ulterior, pentru fracționare la temperaturi joase (v. pag. 320). În cazul îndepărtării sulfului pe cale uscată, oxidul de azot se îndepărtează prin reacția cu sulfură de fier, cu formarea unor săruri complexe. Viteza acestei reacții crește, în cazul creșterii conținutului în hidrogen sulfurat și a scăderii conținutului în oxigen al gazului purificat, adică în condiții nefavorabile regenerării oxizilor de fier. În condiții optime, reacția se desfășoară de circa 10 ori mai repede decît regenerarea hidroxidului feric.

Este rațional ca, înainte de purificarea obișnuită de compușii cu sulf, să se monteze un aparat special pentru îndepărtarea oxidului de azot. Dacă în acest aparat se menține o viteză mare a gazului (circa 50 mm/s) și o temperatură de circa 20 °C, condițiile vor fi defavorabile pentru reacția de regenerare și se va realiza un grad înalt de purificare a gazului, în raport cu oxidul de azot.

Purificarea cu cărbune activ. Pe cărbune activ, hidrogenul sulfurat și sulfura de carbon se oxidează pînă la sulf, datorită oxigenului conținut în gazul purificat:

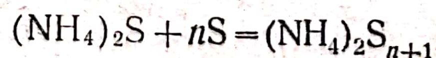


$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S + Q$$
$$CS_2 + O_2 = CO_2 + 2S + Q.$$

Reacția este accelerată în prezența amoniacului, care se introduce în gaz în cantitate pînă la 0,3 g/m³. Temperatura optimă a procesului este de circa 40 °C.

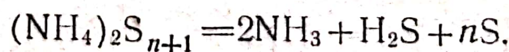
Reacțiile secundare duc la formarea carbonatului și a sulfatului de amoniu.

În cazul acumulării unei cantități de sulf de circa 100%, raportată la greutatea cărbunelui, reacțiile de oxidare se încetinesc și cărbunele activ trebuie regenerat. Din cărbunele dezactivat, sulful se extrage cu ajutorul soluției de sulfură de amoniu:



$$(NH_4)_2S + nS = (NH_4)_2S_{n+1}$$

Prin încălzire, polisulfura de amoniu se descompune, punînd în libertate sulful elementar:



$$(NH_4)_2S_{n+1} = 2NH_3 + H_2S + nS.$$

Acest sulf este un produs comercial de bună calitate.

Cărbunele activ se încarcă în aparatul de adsorbție în straturi: în partea inferioară, stratul este alcătuit din granule mai mari (circa 10 mm), apoi urmează un strat de granule cu dimensiunile de 2—4 mm și, în sfîrșit, stratul superior, cu granule de 1—2 mm. Gradul necesar de purificare

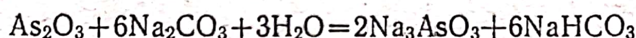
se obține în cazul unei viteze a gazului pînă la 80 mm/s, ceea ce întrece cu mult viteza gazului la purificarea cu limonit. Durata perioadei de lucru depinde de conținutul în hidrogen sulfurat al gazului și variază de la una pînă la trei săptămîni. Cărbunele activ poate fi folosit timp de doi ani.

Gazul care intră la purificare nu trebuie să conțină impurități care pot fi ușor absorbite de către cărbune, de exemplu vapori de benzen, naftalină, rășini.

Avantajele procedeului de purificare cu cărbune activ, față de purificarea cu hidroxid de fier sînt: costul redus al instalației (ceea ce se explică prin marea intensitate a procesului), obținerea unui produs valoros — sulful — o purificare mai deplină de compușii organici cu sulf. Gradul de purificare de hidrogenul sulfurat este apropiat de cel obținut cu limonit. Conținutul în compuși cu sulf al gazului purificat se limitează la 5—10 g/m³ N, datorită puternicului efect termic al reacției.

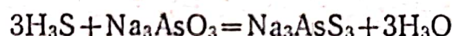
Purificarea cu soluție de arsenit și carbonat de sodiu. Acest procedeu este bazat pe oxidarea hidrogenului sulfurat cu oxitioarseniat de sodiu, cu obținerea de sulf elementar ca produs comercial.

Soluția absorbantă se prepară în modul următor. Prin reacția dintre trioxid de arsen (anhidrida arsenioasă) și carbonat de sodiu în soluție apoasă se obține arsenitul de sodiu:



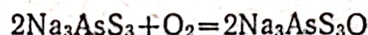
$$As_2O_3+6Na_2CO_3+3H_2O=2Na_3AsO_3+6NaHCO_3$$

Această soluție este trimisă în turnul de absorbție, în care intră gazul de purificat. Hidrogenul sulfurat reacționează cu arsenitul de sodiu formînd tioarsenitul de sodiu:



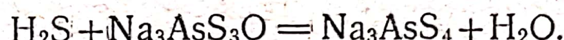
$$3H_3S+Na_3AsO_3=Na_3AsS_3+3H_3O$$

In regenerator, care se alimentează cu soluția din turnul de absorbție, sub acțiunea oxigenului din aer tioarsenitul de sodiu trece în oxitioarseniat de sodiu:



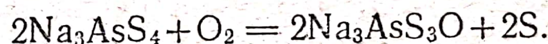
$$2Na_3AsS_3+O_2=2Na_3AsS_3O$$

Indepărtarea hidrogenului sulfurat din gaz se produce prin spălarea gazului cu o soluție de oxitioarseniat de sodiu:



$$H_2S+Na_3AsS_3O=Na_3AsS_4+H_2O.$$

Regenerarea soluției și recuperarea sulfului elementar se obține prin suflarea de aer, în regenerator:



$$2Na_3AsS_4+O_2=2Na_3AsS_3O+2S.$$

La purificarea gazului de conținutul în hidrogen sulfurat, se produc reacții secundare. Hidrogenul sulfurat reacționează cu soluția alcalină, cu formare de hidrosulfură de sodiu NaHS, care se oxidează parțial în tiosulfat de sodiu $Na_2S_2O_3$. Acidul cianhidric reacționînd cu soluția alcalină și cu sulful formează tiocianură de sodiu NaCNS. Aceste combinații nu se îndepărtează din soluție în cursul circulației ei prin regeneratoare, din care cauză formarea lor în cantități mai mari nu este admisibilă. Pentru a micșora formarea de tiosulfat, se menține alcalinitatea soluției la nivelul cel mai redus, determinat de solubilitatea trioxidului de arsen. Totuși, o parte din soluție trebuie scoasă din circuit. Soluția scoasă din circuit se neutralizează cu acid sulfuric, iar combinațiile arsenului cu sulful, care precipită, sînt din nou folosite pentru prepararea soluției de lucru.

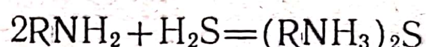
Datorită faptului că hidrogenul sulfurat este absorbit de un lichid și nu de un absorbant solid, procesul este continuu, spre deosebire de cele descrise mai sus. Prin acest procedeu se poate purifica un gaz cu un con-

ținut mare în hidrogen sulfurat, obținîndu-se un sulf foarte pur și un grad înalt de purificare a gazului.

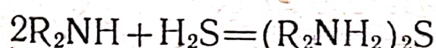
Sulful obținut se deosebește printr-un grad mare de dispersie. Compoziția granulometrică a acestuia este caracterizată printr-un conținut mare de particule cu diametrul de la 1 pînă la 5 μ; diametrul maxim al particulelor este de 15 μ. Sulful în această stare constituie un preparat mai eficace decît sulful măcinat, contra dăunătorilor și bolilor plantelor.

Pentru dizolvarea trioxidului de arsen, în locul soluției de carbonat de sodiu poate fi folosită apa amoniacală.

Purificarea cu soluții de etanol-amine. Acest procedeu se deosebește de cele descrise anterior, prin absența reacțiilor de oxidare. Hidrogenul sulfurat se combină cu etanol-amina, formînd o sare care prin încălzire se descompune, cu separarea hidrogenului sulfurat și a etanol-aminei inițiale. Reacția dintre etanol-amine și hidrogen sulfurat are loc după schemele:



$$2RNH_2 + H_2S = (RNH_3)_2S$$



$$2R_2NH + H_2S = (R_2NH_2)_2S$$

în care $R = -CH_2CH_2OH$.

Starea de echilibru în aceste sisteme se deplasează în sensul formării sărurilor, la scăderea temperaturii pînă la circa 25 °C, și în sensul descompunerii lor, în cazul încălzirii peste 105 °C.

În prezența oxigenului se produce o reacție secundară și anume formarea tiosulfatului de etanol-amină:



$$2RNH_2 + 2H_2S + 2O_2 = (RNH_3)_2S_2O_3 + H_2O.$$

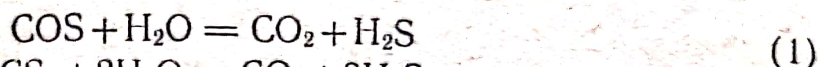
Solubilitatea hidrogenului sulfurat crește cu mărirea presiunii lui parțiale. În soluții de monoetanol-amină, ea este de circa trei ori mai mare decît în soluțiile de dietanol-amină. Solubilitatea hidrogenului sulfurat scade repede în prezența bioxidului de carbon, care reacționează, de asemenea, cu etanol-aminele (pag. 296). Pentru purificarea selectivă a gazului de hidrogenul sulfurat, în prezența bioxidului de carbon, este preferabilă trietanol-amina; aceasta dă posibilitatea de a se îndepărta aproape complet hidrogenul sulfurat. Gazul purificat de hidrogenul sulfurat poate fi eliberat, ulterior, de bioxidul de carbon, cu ajutorul monoetanol-aminei.

Îndepărtarea hidrogenului sulfurat cu ajutorul soluțiilor de etanol-amină este indicată în special la purificarea gazelor cu un conținut mic în bioxid de carbon, de exemplu, a multor gaze combustibile naturale și a gazelor rezultate la prelucrarea țițeiului.

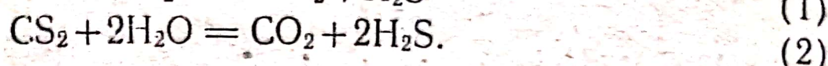
Purficarea de compușii organici cu sulf. Prin procedeele cele mai răspîndite actualmente pentru îndepărtarea hidrogenului sulfurat (cel cu hidroxid feric și cu soluția de arsenit și de carbonat de sodiu), compușii organici cu sulf se pot elimina numai într-o măsură foarte redusă. Gazele purificate conțin pînă la 300 mg/m³ compuși organici cu sulf. Pentru majoritatea proceselor de sinteză, conținutul acestora în gaz nu trebuie să treacă de 1—2 mg/m³.

Procedeele de eliminare din gaze a compușilor organici cu sulf se bazează pe reacția acestor compuși cu vaporii de apă sau cu hidrogenul, cu formarea de hidrogen sulfurat. La prepararea hidrogenului din gaz de generator, prin tratarea acestuia din urmă cu vapori de apă, purificarea

gazului se produce în același timp cu procesele principale. În acest caz au loc reacțiile:



$$COS + H_2O = CO_2 + H_2S \quad (1)$$



$$CS_2 + 2H_2O = CO_2 + 2H_2S. \quad (2)$$

Starea de echilibru a acestor reacții, la 500 °C, este considerabil deplasată spre dreapta.

După ieșirea din reactor, conținutul în compuși organici cu sulf se micșorează pînă la circa 95% din cel inițial; această scădere este cu atît mai mare, cu cît reacția principală se desfășoară mai complet și cu cît conținutul în hidrogen sulfurat al gazului inițial este mai redus. La purificarea ulterioară a gazului de bioxidul de carbon, cu apă sub presiune, se extrag circa 80% din restul compușilor cu sulf.

Purificarea cu etanol-amină dă, de asemenea, posibilitatea de a reduce considerabil conținutul gazului în compuși organici cu sulf. La îndepărtarea oxidului de carbon cu ajutorul soluției cupro-amoniacale, la o presiune pînă la 200 at (pag. 297), conținutul în acești compuși scade pînă la fracțiuni de sutimi de miligram la metrul cub de gaz. Gazul purificat prin acest procedeu este, practic, liber de compuși organici cu sulf.

Pentru purificarea finală a gazului destinat proceselor catalitice, se folosește masa de contact preparată prin tratarea limonitului cu carbonat de sodiu. Procesul se realizează la o temperatură de maximum 250 °C. Masa poate fi folosită timp de șase luni; după acumularea unei cantități de sulf de 5%, ea se înlocuiește cu alta proaspătă.

La răcirea avansată a gazului de cocserie (pag. 318), compușii organici cu sulf se îndepărtează odată cu gazele lichefiate, în special cu fracțiunea etilenică.

Purificarea gazului de bioxidul de carbon

Dacă gazul este destinat pentru sinteza amoniacului, el trebuie purificat cît mai complet de bioxidul și de oxidul de carbon, care constituie otrăvuri pentru catalizatorul folosit în acest proces. Pentru celelalte sinteze, gazul trebuie purificat de bioxidul de carbon. În același timp, trebuie îndepărtat, aproape totdeauna, hidrogenul sulfurat.

În practica industrială, pentru îndepărtarea bioxidului de carbon se aplică spălarea gazului cu apă, cu apă amoniacală, cu soluție de hidroxid de sodiu etc. În cazul unui conținut mare de bioxid de carbon în gaz (pag. 272) este necesar ca gazul să fie spălat la început cu apă și numai restul de bioxid de carbon să fie îndepărtat prin spălare cu alcalii.

Solubilitatea bioxidului de carbon în apă este mult mai mare decît aceea a celorlalte impurități care trebuie îndepărtate la purificarea amestecurilor gazoase (v. tabela 18). La ridicarea temperaturii, solubilitatea în apă a bioxidului de carbon scade.

Tabela 18

Solubilitatea în apă a unor gaze, la presiunea parțială de 760 mm col. Hg

Gazul	Solubilitatea, ml/l					
	0°C	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C
Hidrogen	21,48	19,55	18,19	16,99	16,27	15,96
Azot	23,52	18,56	15,43	13,30	11,64	10,71
Oxid de carbon	35,37	28,16	23,19	20,46	19,40	18,54
Bioxid de carbon	1713	1194	878	665	521	411

La mărirea presiunii parțiale a bioxidului de carbon solubilitatea lui în apă crește:

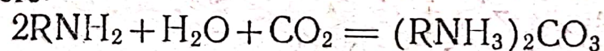
Presiunea CO_2, ata	1	10	20	30
Solubilitatea CO_2 în apă la 10 °C, cm^3 N/l	1 194	10 320	18 300	24 850

De aceea, pentru reducerea consumului de apă și a volumului aparatelor în care se efectuează spălarea, cum și pentru mărirea gradului de purificare de bioxid de carbon a gazului, spălarea se face la presiune înaltă. Gazul comprimat la presiunea, de exemplu, de 20 at, intră în turnul de absorbție stropit cu apă. Gradul de saturare a apei cu bioxid de carbon se aduce la circa 80% din cel al stării de echilibru. Apa din turnul de absorbție intră într-o turbină montată pe același ax cu pompa (care trimite apa în turn) și cu electromotorul. Datorită acestei construcții, se recuperează o parte (circa 60%) din energia cheltuită pentru alimentarea cu apă a turnului. În turbină, ca urmare a căderii de presiune, cea mai mare parte din bioxidul de carbon dizolvat se degajă din apă. Apa și gazul trec din turbină în separatorul de gaz (un rezervor cu umplutură din grătare de lemn). Gazul care iese din separatorul de gaz conține circa 80% CO_2. Acest gaz este foarte valoros și poate fi întrebuințat la fabricarea sodei, a ureii, a gheții uscate.

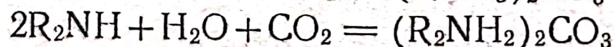
Consumul de apă pentru absorbția bioxidului de carbon este foarte mare. De aceea, în majoritatea fabricilor, această apă nu se varsă la canal ci, din separatorul de gaz se trimete în turnul de răcire (v. pag. 141), în care se produce răcirea apei prin suflare de aer, îndepărtîndu-se, concomitent, și o mare parte din bioxidul de carbon dizolvat. Totuși, nu este posibil ca apa să fie complet eliberată de bioxid de carbon, în turnul de răcire.

Trebuie menționat că și atunci cînd turnul de absorbție se alimentează cu apă care nu conține bioxid de carbon, în gazul purificat se va găsi totdeauna o cantitate oarecare de bioxid de carbon, datorită vitezei mici de dizolvare a acestuia în apă. De aceea, după spălarea cu apă, este necesară o spălare suplimentară a gazului cu alcalii sau cu alte soluții absorbante.

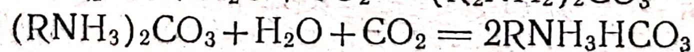
Pentru îndepărtarea bioxidului de carbon din gaze, se folosesc și soluții de etanol-amine. Bioxidul de carbon reacționează cu mono- și dietanol-amina după schemele:



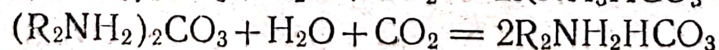
$$2RNH_2 + H_2O + CO_2 = (RNH_3)_2CO_3$$



$$2R_2NH + H_2O + CO_2 = (R_2NH_2)_2CO_3$$



$$(RNH_3)_2CO_3 + H_2O + CO_2 = 2RNH_3HCO_3$$



$$(R_2NH_2)_2CO_3 + H_2O + CO_2 = 2R_2NH_2HCO_3$$

în care $R = -CH_2CH_2OH$.

În intervalul de presiuni parțiale ale bioxidului de carbon de la 0,01 pînă la 40 ata se formează carbonații acizi ai etanol-aminelor. Solubilitatea, la starea de echilibru, a bioxidului de carbon, la presiunea atmosferică și la 50 °C, într-o soluție apoasă de monoetanol-amină de o anumită concentrație, este de două ori mai mare decît într-o soluție de dietanol-amină și de 40 de ori mai mare decît în soluția de trietanol-amină. Cu ridicarea temperaturii, solubilitatea bioxidului de carbon scade. Viteza procesului este determinată de viteza proceselor fizice; reacțiile chimice se desfășoară relativ repede. Cu ridicarea temperaturii, viteza de absorbție crește. La presiuni înalte, cantitatea de gaze dizolvate depășește considerabil can-

titatea stoechiometrică, deoarece, odată cu reacţia chimică dintre bioxidul de carbon şi etanol-amine, se produce şi dizolvarea lui în apă. Odată cu creşterea conţinutului în etanol-amine al soluţiei, valoarea coeficientului de absorbţie al bioxidului de carbon trece printr-un maxim.

Absorbţia se realizează la 40...50 °C, cu amestecuri de mono- şi dietanol-amine. Dacă în etapele ulterioare ale prelucrării gazului este necesară comprimarea lui, sau dacă gazul trece la purificare în stare comprimată (de exemplu, gazele de sondă), absorbţia se efectuează la o presiune pînă la 40 at.

Regenerarea etanol-aminelor este uşoară: carbonaţii se descompun la încălzirea soluţiilor la 105 °C.

Purificarea gazelor de oxidul de carbon

Oxidul de carbon poate fi îndepărtat din gaze prin spălare cu diferite soluţii, care trebuie să satisfacă următoarele condiţii: 1) cu ajutorul lor trebuie să se obţină un grad înalt de purificare, deoarece conţinutul în oxid de carbon al gazului purificat, destinat pentru sinteza amoniacului, trebuie să fie de maximum 0,003%; 2) regenerarea lor nu trebuie să fie complicată şi trebuie să aibă loc fără pierderi mari.

Pentru îndepărtarea oxidului de carbon din gaze, au început să se folosească, de preferinţă, soluţiile amoniacale ale sărurilor cuproase, care se combină cu oxidul de carbon, formînd compuşi complecşi. Clorura cuproasă folosită la analiza gazelor, pentru determinarea cantitativă a oxidului de carbon, nu poate fi folosită în condiţii industriale, datorită acţiunii corozive a ionului clor asupra aparaturii şi datorită vitezei mici a reac-

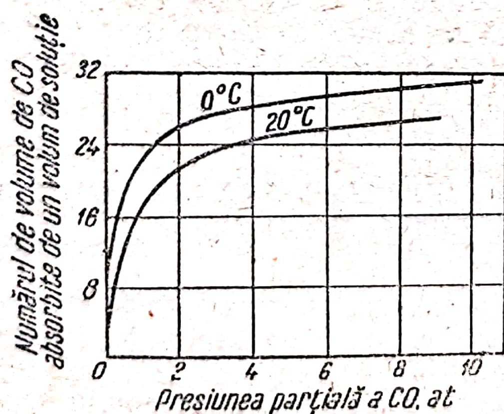


Fig. 98. Variaţia capacităţii de absorbţie la 0 şi la 20 °C a soluţiei cupro-amoniacale, în funcţie de conţinutul în oxid de carbon al gazului

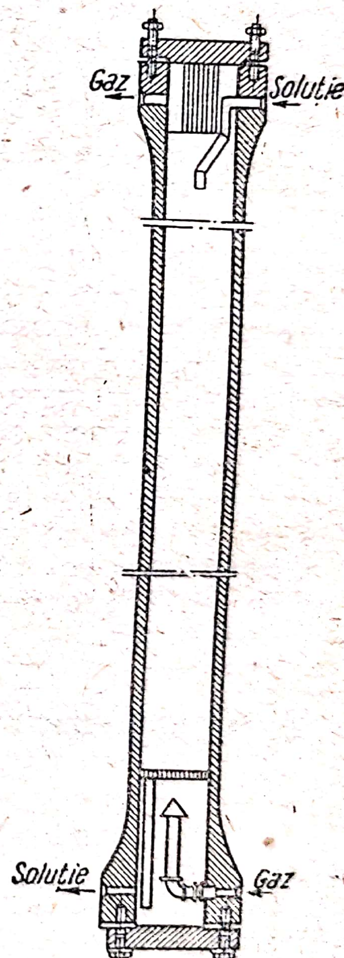


Fig. 99. Turn pentru purificarea gazului de oxidul de carbon

ţiei. De obicei se foloseşte soluţia amoniacală a formiatului cupros. Reacţia decurge după ecuaţia

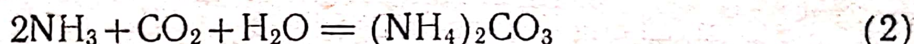


$$[Cu(NH_3)_n]\,OOCH + CO = [Cu(NH_3)_n\,CO]\,OOCH \quad (1)$$

Acest proces este exotermic, avînd loc cu micșorarea volumului. De aceea, ridicarea presiunii și scăderea temperaturii deplasează echilibrul reacției spre dreapta. Capacitatea de absorbție a soluției se mărește la creșterea conținutului ei în ioni de cupru monovalent.

În fig. 98 este reprezentată variația capacității de absorbție, la diferite temperaturi, a unei soluții de o anumită concentrație, în funcție de presiunea parțială a oxidului de carbon.

Purificarea se conduce la presiunea de 120—300 at și la temperatura de la 0 pînă la 30 °C. Gazul comprimat intră în turnul umplut cu inele (fig. 99) (dimensiunile aproximative ale turnului: înălțime 15 m, diametru interior 0,6 m, grosimea pereților 90 mm). Turnul este alimentat, pe sus, cu o soluție cupro-amoniacală. Înainte de intrarea în turn, soluția cupro-amoniacală se răcește în răcitoare cu apă și amoniac, la temperatura de circa 0 °C. Bioxidul de carbon rămas în gaz după spălarea cu apă se combină, de asemenea, în acest turn:



$$2NH_3 + CO_2 + H_2O = (NH_4)_2CO_3 \qquad (2)$$

În majoritatea cazurilor, conținutul în bioxid de carbon al gazului scade, astfel, pînă la 0,003% și chiar mai puțin.

Soluția care se scurge din turn trece la regenerare.

Pentru ca reacția (1) să aibă loc în sens invers, presiunea trebuie redusă la presiunea atmosferică și soluția trebuie încălzită (la circa 78 °C). Soluția se încălzește în regenerator, cu abur indirect, apoi se răcește în răcitor și se trimite din nou în turn, cu ajutorul pompei. Oxidul de carbon care se separă în regenerator poate fi folosit la fabricarea hidrogenului prin reducerea apei. Energia soluției cupro-amoniacale epuizate este folosită în mașinile de recuperare, cu piston.

O perfecționare a procesului constă în folosirea vidului, pentru regenerarea soluției. Soluția epuizată intră în instalația de turbine: electromotor-pompă-turbină, apoi în separatorul de gaz, care funcționează la presiunea de circa 150 mm col. Hg. Încălzirea soluției la circa 40 °C și scăderea presiunii la 75 mm col. Hg permite să se scadă conținutul în oxid de carbon pînă la cantități foarte mici. Soluția se răcește la circa 25 °C și se trimite pentru absorbție.

3. PRINCIPIILE FIZICO-CHIMICE ALE SEPARĂRII AMESTECURILOR GAZOASE, PRIN RĂCIRE LA TEMPERATURI JOASE

În tehnica modernă, pentru fracționarea amestecurilor gazoase se aplică pe scară largă lichefierea lor, urmată de rectificarea ulterioară a soluțiilor lichide și procedee de condensare fracționată [1]). Particularitatea proceselor de fracționare a amestecurilor de gaze, de exemplu aerul, gazul de cocserie, gazele de la cracarea produselor petroliere, gazele de la cracarea metanului, constă în aceea că pentru lichefierea lor este necesară răcirea la temperaturi foarte joase (tabela 19).

Se obișnuiește ca domeniul temperaturilor joase să fie împărțit în două

[1]) Fracționarea amestecurilor gazoase prin răcire la temperaturi joase este descrisă numai pe scurt în lucrarea de față, deoarece ea este expusă amănunțit în lucrarea „Procese și aparate în tehnologia chimică".

Tabela 19

Proprietățile gazelor *

Substanța	Formula	Temperatura obișnuită de fierbere, °C	Punctul de cristalizare, °C	Căldura de vaporizare la 1 at, kcal/kg	Temperatura critică, °C	Presiunea critică, ata
Butan normal	C_4H_{10}	− 0,5	−135	—	+150,8	77,5
Bioxid de sulf	SO_2	− 10,1	− 72,7	95,68	+157,25	77,95
Amoniac	NH_3	− 33,4	− 77,7	327,26	+132,4	111,5
Propan	C_3H_8	− 44,5	−189,9	—	+102	42,5
Propilenă	C_3H_6	− 47,0	−185,2	—	+ 91,4	45,3
Bioxid de carbon	CO_2	− 78,5	− 57	137	+ 31	75,0
Acetilenă	C_2H_2	− 83,6	− 81,8	198	+ 36	62
Etan	C_2H_6	− 88,3	−172	129	+ 32,1	48,8
Etilenă	C_2H_4	−103,8	−169,4	125	+ 9,7	50,9
Metan	CH_4	−161,4	−184	58,4	− 82,5	45,8
Oxigen	O_2	−183,0	−218,8	50,9	−118,8	49,7
Argon	Ar	−185,8	−190	37,6	−122,1	48
Oxid de carbon	CO	−191,5	−205	51,6	−140,2	34,53
Aer	—	−192,0	—	49,0	−140,7	37,2
Azot	N_2	−195,67	−210,1	47,7	−147,1	33,6
Neon	Ne	−245,9	−248,6	25,0	−228,7	26,9
Hidrogen	H_2	−252,81	−259,18	109	−139,9	13,2
Heliu	He	−268,8	−272	5,5	−267,9	2,26

părți. Prin răcire moderată se realizează temperaturi între 70 și 100 °C. Temperaturi mai joase se obțin printr-o răcire înaintată.

Răcirea moderată se folosește în diferite ramuri ale industriei chimice, în industria alimentară etc. Pentru obținerea unui frig moderat, ca agent de răcire, în majoritatea cazurilor se folosesc gaze lichefiate: amoniac, bioxid de sulf, propan și butan (gaze petroliere lichefiate), bioxid de carbon solid, adică substanțe cu puncte de fierbere joase. Răcirea materialului se produce ca urmare a absorbției căldurii de către lichidul sau corpul solid care se evaporă. Gazele formate se lichefiază prin comprimare, cu răcire ulterioară în răcitoare cu apă.

Frigul înaintat este necesar pentru separarea din aer a oxigenului, a azotului, a argonului, care în tehnică se obțin exclusiv pe această cale. Răcirea înaintată se mai folosește, de asemenea, pentru obținerea hidrogenului din gazul de cocserie, pentru obținerea etilenei din gazele de cracare ale produselor petroliere etc.

Detenta gazelor

Pentru obținerea unei răciri avansate se folosește proprietatea gazelor ideale de a se răci prin detentă, în anumite condiții.

Detenta gazului ideal. La detenta unui gaz ideal, fără cedare de lucru mecanic exterior, și în cazul absenței schimbului de căldură cu mediul înconjurător, temperatura gazului nu se modifică. Conform legii lui Joule, *energia unui gaz ideal depinde numai de temperatură și nu depinde de volumul și presiunea gazului.*

In cazul detentei adiabatice a unui gaz ideal, cu cedare de lucru mecanic exterior, aceasta se produce datorită modificării energiei interne și

temperatura gazului scade. Temperatura pînă la care se răcește gazul în acest caz se determină cu formula:

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}}$$

în care:

T_2 este temperatura finală;
T_1 — temperatura inițială;
P_2 — presiunea finală;
P_1 — presiunea inițială;
$k = \frac{c_p}{c_v}$ — raportul dintre căldura specifică la presiune constantă și căldura specifică la volum constant.

Dacă gazul real se găsește la o presiune joasă și la o temperatură înaltă, se poate neglija volumul propriu al moleculelor de gaze și atracția lor reciprocă. Un asemenea gaz se supune cu destulă precizie legilor lui Boyle-Mariotte, Gay-Lussac, Dalton, Avogadro, Joule. Gazele ideale nu se supun acestor legi și abaterea lor este cu atît mai mare cu cît temperatura este mai scăzută și presiunea mai înaltă.

Detenta gazelor reale. S-au propus multe ecuații ale stării gazelor reale, dintre care cea mai simplă și mai clară este ecuația van der Waals:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right)(V - b) = RT$$

în care:

$\frac{a}{V^2}$ este presiunea internă a gazului, determinată de atracția reciprocă a moleculelor;
b — volumul necompresibil.

La detenta unui gaz real, fără cedare de lucru mecanic exterior și fără schimb de căldură cu mediul înconjurător, se efectuează un lucru intern (învingerea forțelor de atracție dintre molecule).

Pentru a lămuri rolul pe care îl joacă volumul propriu al moleculelor în procesul de dilatare a gazului, se examinează dilatarea unui gaz care se află în astfel de condiții, încît se pot neglija forțele de coeziune, iar volumul moleculelor exercită o influență esențială asupra comportării gazului[1]), adică atunci cînd coeficientul a din ecuația van der Waals poate fi egal cu zero:

$$P(V - b) = RT$$

sau

$$PV = RT + Pb$$

Se consideră că un astfel de gaz se destinde fără cedare de lucru mecanic exterior și fără schimb de căldură cu mediul înconjurător. Notînd presiunea inițială și volumul inițial al gazului cu P_1 și V_1, iar cele finale cu P_2 și V_2, dacă temperatura T se consideră invariabilă, ecuațiile corespunzătoare ale stării gazelor se pot scrie sub forma

$$P_1 V_1 = RT + P_1 b$$

și

$$P_2 V_2 = RT + P_2 b$$

Scăzînd prima ecuație din a doua, se obține:

$$P_2 V_2 - P_1 V_1 = (P_2 - P_1)\, b$$

---

[1]) De o asemenea stare se apropie gazul, de exemplu, la presiune joasă și temperatură înaltă.

Deoarece $P_2 < P_1$, rezultă că $P_2V_2 < P_1V_1$, adică energia internă a gazului s-a mărit, iar temperatura lui s-a ridicat. Ca urmare a ridicării temperaturii, diferența $P_2V_2 - P_1V_1$ va fi întrucîtva mai mică decît cea calculată [cu $R(T_2 - T_1)$] [1]).

La dilatarea unui gaz real, spre deosebire de gazul ideal, se produce o modificare a temperaturii, datorită influenței forțelor de atracție și volumului propriu al moleculelor. În funcție de parametrii stării lui inițiale și finale, gazul se poate răci, încălzi, sau își poate păstra temperatura inițială.

Relația dintre variația infinit de mică a temperaturii și scăderea infinit de mică a presiunii, provocată de aceasta, se numește *efect diferențial de dilatare*.

$$\alpha = \frac{dT}{dP}.$$

Dacă la dilatarea gazului temperatura scade, efectul diferențial de dilatare are o valoare pozitivă; dacă temperatura se ridică, efectul diferențial capătă o valoare ne-

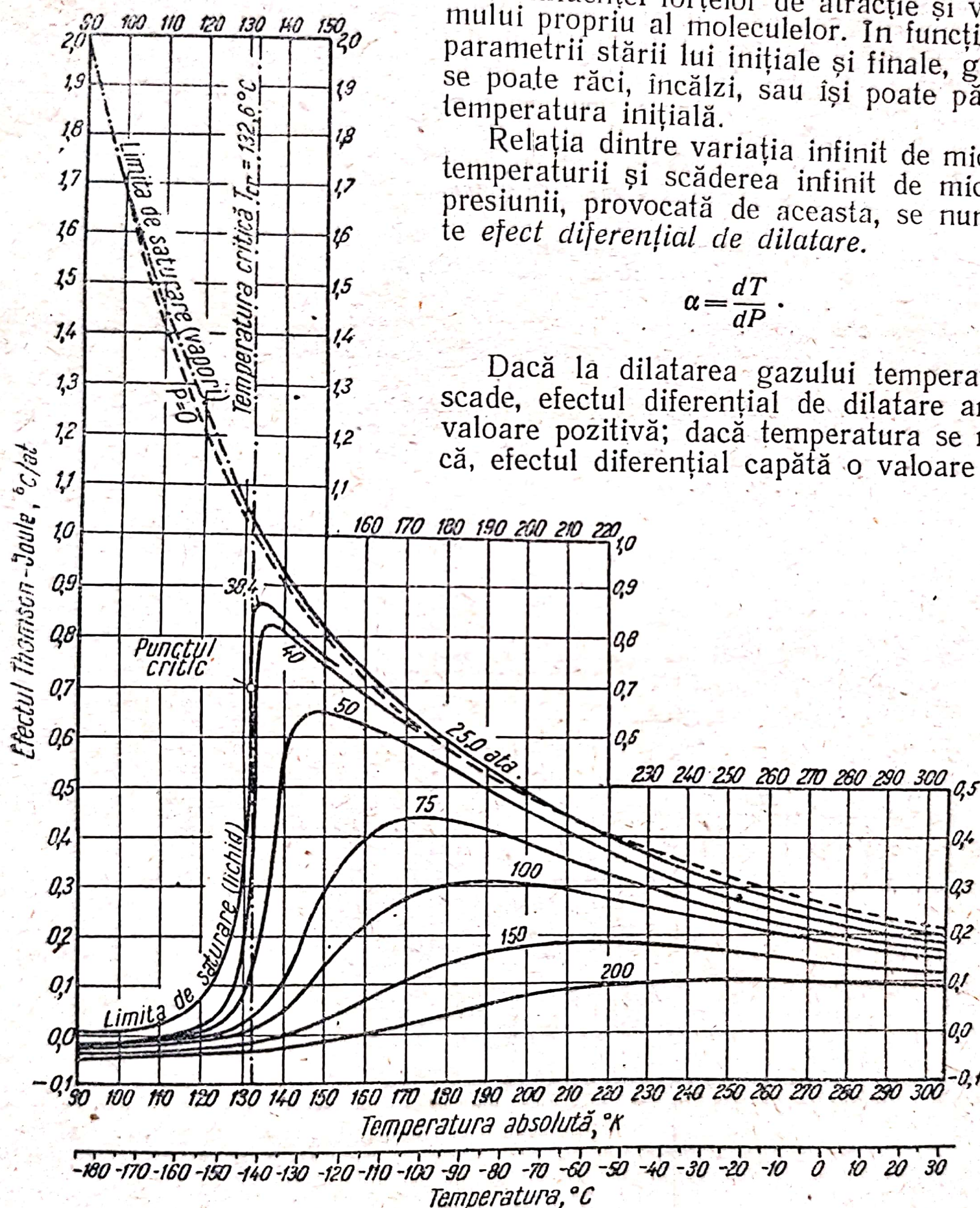


Fig. 100. Efectul diferențial Thomson-Joule pentru aer

gativă. Integrînd efectul diferențial dintre temperatura inițială la P_1 și temperatura finală la P_2, se obține valoarea *efectului integral de dilatare:*

$$\Delta = T_1 - T_2$$

[1]) Calculele înfățișate nu au un caracter cantitativ, ci au ca scop să ajute pe cititor ca să clarifice esența fizică a fenomenului de încălzire a gazului, la destindere.

Valoarea efectului Thomson-Joule pentru aer. Variația temperaturii, în cazul dilatării fără cedare de lucru mecanic exterior și fără schimb de căldură cu mediul înconjurător, se numește efectul Thomson-Joule. In fig. 100 sînt redate valorile efectului diferențial Thomson-Joule pentru aer, la diferite presiuni. Din aceste date rezultă că la presiuni care întrec presiunea critică (38,4 ata), valoarea efectului diferențial atinge un maxim la o temperatură anumită pentru fiecare presiune. In cazul unor presiuni mai joase decît cea critică, efectul diferențial crește continuu, odată cu scăderea temperaturii.

Valorile efectului diferențial pentru aer la presiunea de 100 at sînt:

Temperatura, °C	+30	—10	—40	—70	—80	—90	—110	—120	—136	—180
Efectul diferențial, grad/at	0,15	0,20	0,25	0,30	0,31	0,30	0,23	0,09	0,00	—0,024

Temperatura la care efectul diferențial își schimbă semnul se numește *punct de inversiune.*

La una și aceeași temperatură, de exemplu la +18 °C, valoarea efectului diferențial se modifică în felul următor, odată cu variația presiunii:

Presiunea, ata	25	50	100	200
Efectul diferențial, grad/at	0,2	0,19	0,16	0,09

Efectul integral Thomson-Joule poate fi determinat și cu ajutorul diagramei I-T. Deoarece procesul de destindere laminară are loc la o entalpie constantă, pe această diagramă el este reprezentat printr-un segment orizontal. Această diagramă, pentru aer, este reprezentată în fig. 101.

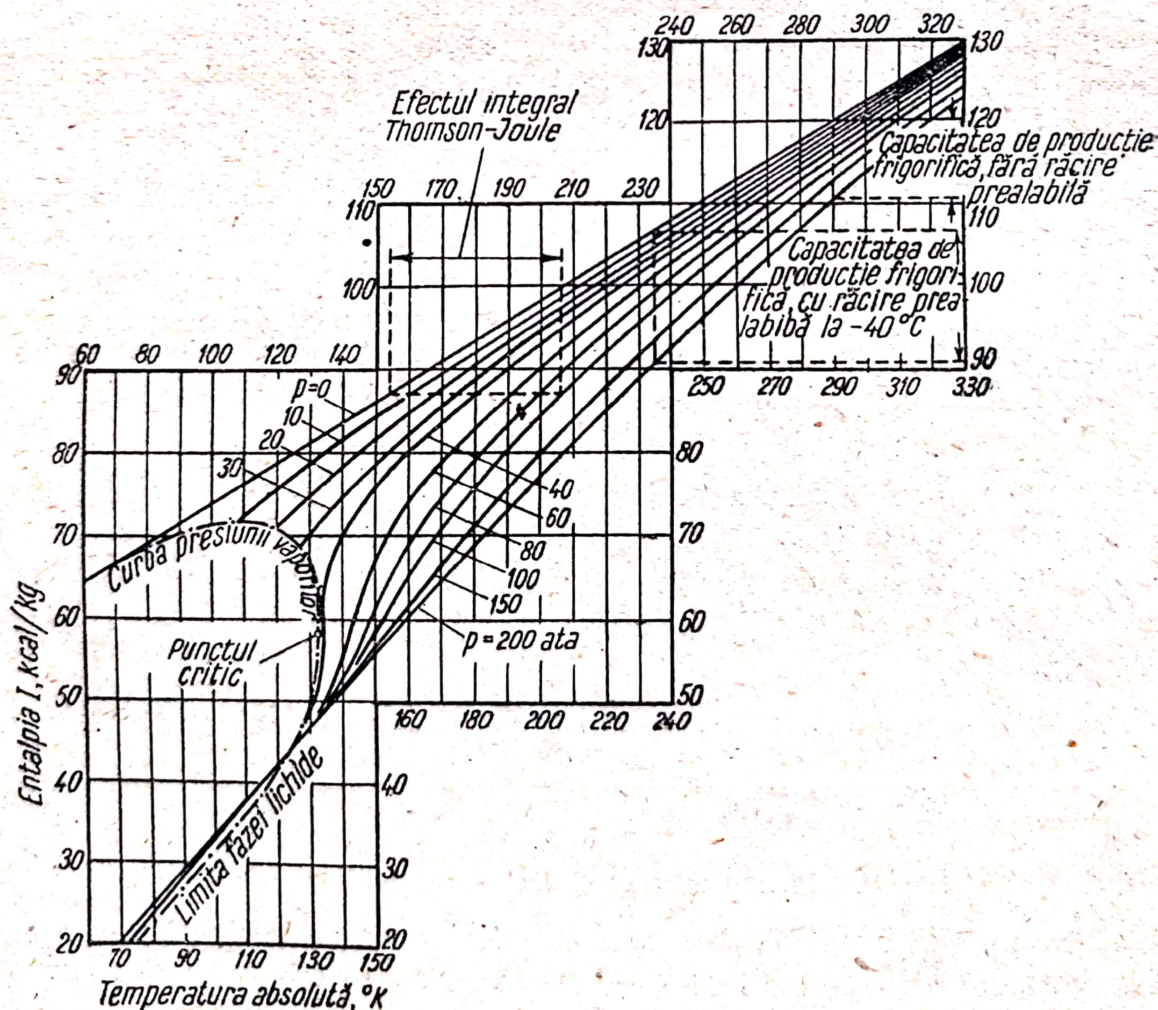


Fig. 101. Diagrama I-T (entalpie-temperatură) pentru aer

Valorile efectului integral Thomson-Joule pentru aer sînt redate în tabela 20.

Tabela 20

Efectul integral Thomson-Joule pentru aer

Temperatura, °C	Presiunea inițială, ata: 50		100		150		200	
	presiunea finală P_2	$\Delta=T_1-T_2$	presiunea finală P_2	$\Delta=T_1-T_2$	presiunea finală P_2	$\Delta=T_1-T_2$	presiunea finală P_2	$\Delta=T_1-T_2$
+ 30	0	10,3	0	20,0	0	27,3	0	34,0
− 10	0	14,8	0	28,4	0	40,5	0	50,3
− 50	0	21,9	0	43,8	0	61,2	0	72,7
− 90	0	34,2	0	69,6	18,3	60,6	26,4	54,3
−130	0	9,6	34	13,6	35,2	13,8	35,9	12,6

Schemele de principiu de lichefiere a aerului

Cea mai simplă instalație de lichefiere a aerului prin destindere laminară. Cea mai simplă schemă de principiu a instalației cu destindere laminară este reprezentată în fig. 102. Mai jos este descrisă funcționarea instalației, din momentul pornirii ei.

Aerul se comprimă în compresorul *A*, de la presiunea P_1 la presiunea P_2 și se răcește apoi la temperatura inițială T_1, în răcitorul cu apă *B*. Aerul coprimat trece prin schimbătorul de căldură cu contracurent *C*, este readus la presiunea inițială (trecînd prin robinetul de destindere laminară *D*) și, după răcirea datorită destinderii laminare, se întoarce în schimbătorul de căldură cu contracurent, în care, trecînd prin țevi, răcește aerul comprimat care intră în schimbătorul de căldură.

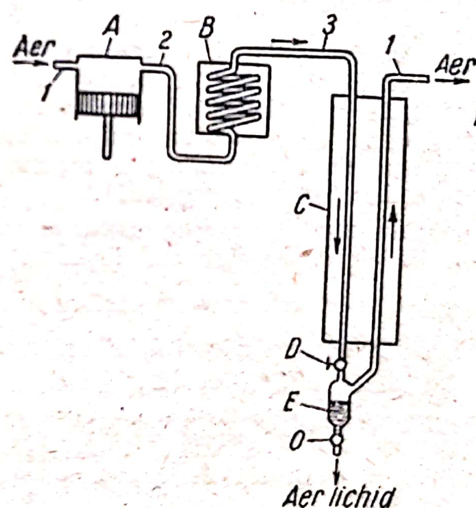


Fig. 102. Ciclul cel mai simplu pentru lichefierea aerului:
A — compresor; *B* — răcitor cu apă; *C* — schimbător de căldură cu contracurent; *D* — robinet de destindere laminară; *E* — separator de gaz. *1* — aer la temperatură inițială T_1 și la presiunea P_1; *2* — aer comprimat (presiunea P_2); *3* — aer comprimat și răcit (presiunea P_2 și temperatura T_1); *O* — aer lichid

Ca urmare a schimbului de căldură, temperatura aerului comprimat scade, la ieșirea din schimbătorul de căldură. Pe măsura funcționării instalației, aerul trece, spre robinetul de destindere laminară, din ce în ce mai răcit. Cînd temperatura atinge, înainte de robinetul de destindere laminară, o limită oarecare, aerul, după destinderea laminară, începe să se lichefieze parțial. Aerul lichid se separă în aparatul *F*, iar aerul nelichefiat se reintoarce în schimbătorul de căldură.

Cantitatea de aer lichid care poate fi obținută în această instalație este determinată de bilanțul energetic al aparatului de lichefiere, care este alcătuit din schimbătorul de căldură cu contracurent, din robinetul de destindere laminară și din separatorul de gaz.

Bilanțul pentru 1 kg de aer introdus în aparat. Condițiile admise în calcul sînt:
1. Procesul are loc fără pierderi de presiune pentru învingerea rezistențelor.
2. Procesul are loc fără schimb de căldură cu mediul înconjurător.
3. In schimbătorul de căldură cu contracurent, se realizează schimbul ideal de căldură: temperatura aerului la presiune joasă și temperatura aerului comprimat sînt egale la capătul cald al schimbătorului de căldură.

Se notează cu:

I — entalpia (indicele arată starea aerului pentru care este dată valoarea entalpiei, v. schema din fig. 102);
x — cantitatea de aer lichid evacuată din circuit;
I_0 — entalpia aerului lichid;
Q — capacitatea frigorifică a ciclului — cantitatea de frig necesară pentru răcirea a x kg de aer, de la temperatura inițială T_1 pînă la temperatura de lichefiere și pentru evacuarea căldurii de condensare.

Calculul:

Căldura antrenată din aparat de către aerul lichid este egală cu xI_0, iar căldura antrenată de către aerul nelichefiat, care iese din schimbătorul de căldură la temperatura T_1 este egală cu $(1-x)\,I_1$. Așa dar, consumul total de căldură este egal cu $xI_0+(1-x)\,I_1$.

Aportul de căldură este egal cu I_3.

Bilanțul termic al aparatului

$$I_3=xI_0+(1-x)I_1$$

de unde

$$x=\frac{I_1-I_3}{I_1-I_0}$$

$$Q=x\,(I_1-I_0)=I_1-I_3.$$

Mai jos sînt redate rezultatele calculului randamentelor de aer lichid, capacitatea frigorifică (debitul de frig) și consumul de energie pentru producerea unui kilogram de aer lichid, în cazul lichefierii după schema descrisă. Calculul este efectuat pentru trei cazuri, cînd aerul, cu o presiune inițială de 1 ata la 15 °C, este comprimat la 50, la 100 și la 200 ata. Entalpia inițială a aerului este $I_1=119{,}1$ kcal/kg; entalpia aerului lichid este $I_0=22$ kcal/kg (vezi fig. 101).

Consumul de energie pentru comprimarea aerului este calculat cu formula comprimării izotermice, cu coeficientul de corecție 1,69 luat din datele practice. Lucrul mecanic al comprimării este proporțional cu $\lg\frac{P_2}{P_1}$.

Caracteristicile ciclului cel mai simplu:

Presiunea, ata	50	100	200
Entalpia aerului comprimat la 15 °C (I_3), kcal/kg	116	113,7	109,6
Randamentul de aer lichid (x), kg/kg de aer comprimat	0,0188	0,0556	0,0979
Capacitatea frigorifică (Q), kcal/kg	2,8	5,4	9,5
Consumul de energie $\left(\frac{L}{x}\right)$, kWh/kg de aer lichid	5,26	3,22	2,11

Capacitatea frigorifică și randamentul de aer lichid cresc, aproximativ, direct proporțional cu presiunea, iar consumul specific de energie se micșcrează cu ridicarea presiunii.

Circuitul cu destindere laminară și cu răcire cu amoniac. Capacitatea frigorifică a ciclului poate fi mărită prin răcirea preliminară a aerului, înainte de intrarea lui în schimbătorul de căldură cu contracurent.

In fig. 103 este înfățișată schema de principiu a ciclului cu răcire preliminară cu amoniac. Aerul se comprimă în compresorul A, de la presiunea P_1 pînă la presiunea P_2, se răcește în răcitorul cu apă B pînă la temperatura inițială T_1, după care trece prin schimbătorul de căldură intermediar C_{int}, apoi prin răcitorul cu amoniac C_{am} și prin schimbătorul de căldură principal cu contracurent C_{princ}. Aerul răcit și comprimat este destins laminar, iar aerul lichid se evacuează din circuit. Aerul rece, neliche-

fiat, cedează căldura lui în schimbătorul de căldură principal cu contracurent. În cazul dat, spre deosebire de schema precedentă, temperatura aerului comprimat, la intrarea în același schimbător de căldură și, prin urmare, și temperatura aerului la presiune joasă, sînt sub temperatura inițială T_1 (datorită răcirii aerului în răcitorul cu amoniac). De aceea, aerul la presiune joasă, din schimbătorul de căldură cu contracurent, este trimis în schimbătorul de căldură intermediar, în care el cedează frigul său aerului comprimat și iese cu temperatura T_1.

Ca exemplu de funcționare a ciclului se indică rezultatele calculului pentru cazul cînd $P_1=1$ ata, $P_2=200$ ata, $T_1=288$ °K, iar răcirea preliminară se efectuează pînă la temperatura de 223 °K (v. fig. 101).

În cazul cînd capacitatea frigorifică a mașinii de răcire cu amoniac este egală cu 1 150 kcal/kWh, pentru 1 kg de aer lichid se consumă o energie de 1,01 kWh, în loc de 2,11 kWh în aceleași condiții, însă fără răcire preliminară.

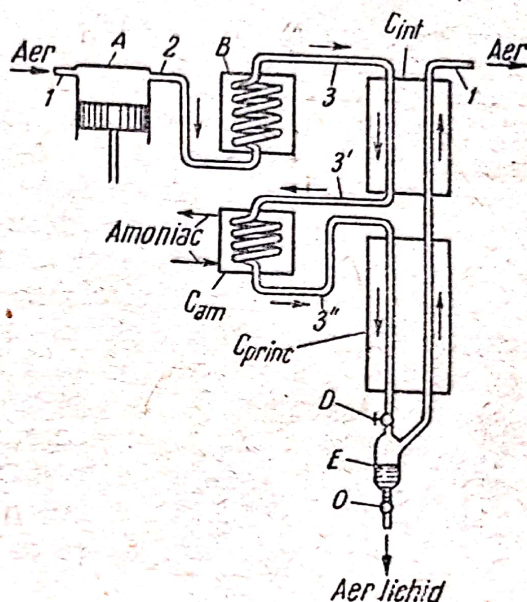


Fig. 103. Ciclul de lichefiere a aerului, cu răcire preliminară cu amoniac:
A — compresor; *B* — răcitor cu apă; C_{princ} — schimbător de căldură principal, cu contracurent; C_{int} — schimbător de căldură intermediar, cu contracurent; C_{am} — răcitor cu amoniac; *D* — robinet de destindere laminară; *E* — separator de gaz; *3* — aerul, după schimbătorul de căldură intermediar; *3"* — aerul, după răcitorul cu amoniac

Ciclul cu destindere laminară și cu comprimarea unei părți a aerului la presiune înaltă. Consumul de energie pentru lichefierea aerului prin destindere laminară poate fi redus prin împărțirea fluxului gazos în două părți, din care numai una servește pentru obținerea frigului.

Pentru lichefierea și fracționarea aerului în azot și în oxigen, în instalația fără răcire preliminară, este suficient să se comprime aerul la presiunea de circa 55 at. Însă, cum se vede din datele de mai sus, consumul de energie pentru 1 kg de aer lichid scade odată cu ridicarea presiunii. De aceea, este rațional ca o parte din aer să fie comprimată la o presiune mai înaltă, de exemplu la 200 at și, datorită destinderii lui laminare, să se acopere necesarul de frigorii al întregii instalații, iar cealaltă parte de aer să fie comprimată numai la 6—8 at, necesare pentru procesul de rectificare. Calculele arată că, în ciclul în care răcirea se efectuează la —40 °C, este suficient să se comprime la presiunea de 200 at numai circa 14% din cantitatea de aer care se supune prelucrării.

Se poate realiza o scădere și mai mare a consumului specific de energie, atunci cînd frigul se obține pin destinderea laminară a aerului de la o presiune înaltă pînă la o presiune intermediară între presiunea înaltă și cea atmosferică. Aerul destins laminar este din nou comprimat în compresor și se întoarce în circuit. Consumul de energie se reduce datorită variației consumului specific de energie și a capacității frigorifice în funcție de presiune (v. pag. 304).

De exemplu, aerul la o presiune înaltă (100 at) este destins laminar, într-un caz la presiunea de 1 at, iar în celălalt caz la presiunea de 50 at. În primul caz, lucrul mecanic este proporțional cu $\lg\frac{100}{1}=2$, iar în celălalt caz este proporțional cu $\lg\frac{100}{50}=0{,}3$, adică raportul de lucru mecanic cheltuit este egal cu $\frac{2}{0{,}3}=6{,}65$.

Dacă se admite, pentru simplificare, că capacitatea frigorifică este proporțională cu

diferența presiunilor, atunci, raportul dintre capacitatea frigorifică din primul și din cel de al doilea caz va fi $\frac{100-1}{100-50}=1{,}98$. Așa dar, capacitatea frigorifică obținută pentru unitatea de lucru mecanic cheltuit este, în cazul al doilea, mai mare cu $\frac{6{,}65}{1{,}98}=3{,}36$ ori.

Dacă presiunea înaltă este egală cu 200 at, cea intermediară cu 50 at, iar aerul se răcește, în răcitorul cu amoniac, la — 50 °C, consumul de energie pentru 1 kg de aer lichid este egal cu 0,666 kWh/kg.

Ciclul bazat pe utilizarea efectului de răcire la detentă, cu cedare de lucru mecanic în exterior. Aerul comprimat, introdus într-o mașină analogă mașinii cu abur sau turbinii cu abur (detentor), în care se efectuează un lucru mecanic, se destinde și se răcește. Construirea mașinii care să funcționeze la temperaturi joase a reprezentat partea cea mai dificilă a problemei de creare a acestui ciclu.

Schema de principiu a ciclului pentru lichefierea aerului este reprezentată în fig. 104. Aerul, comprimat în compresorul A și răcit în răcitorul cu apă B, se răcește în schimbătorul de căldură cu contracurent C_I. După aceasta, o parte din aer intră în detentorul F, în care se răcește și este evacuată din circuit prin schimbătoarele de căldură C_{II} și C_{III}; restul de aer comprimat, trecînd prin schimbătoarele de căldură C_{II} și C_{III}, se destinde laminar. Aerul nelichefiat cedează frigul său în schimbătoarele de căldură C_I și C_{II}.

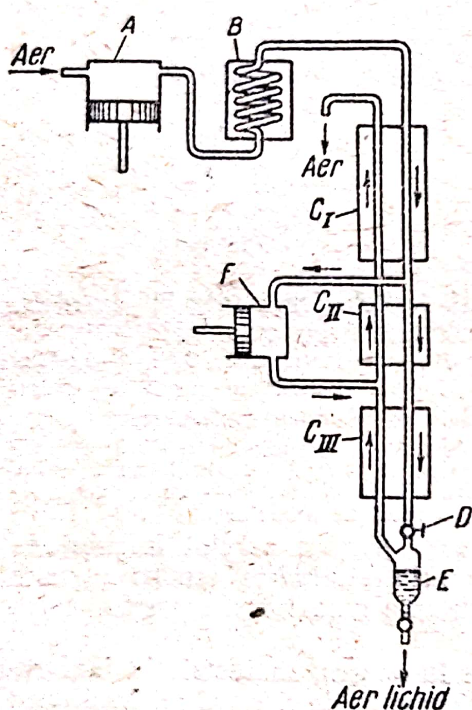


Fig. 104. Ciclul de lichefiere a aerului cu detentor:
A — compresor; B — răcitor cu apă; C_I, C_{II}, C_{III} — schimbătoare de căldură cu contracurent; D — robinet de destindere laminară; E — separator de gaz; F — detentor

Lucrul mecanic obținut în detentor este folosit pentru comprimarea aerului.

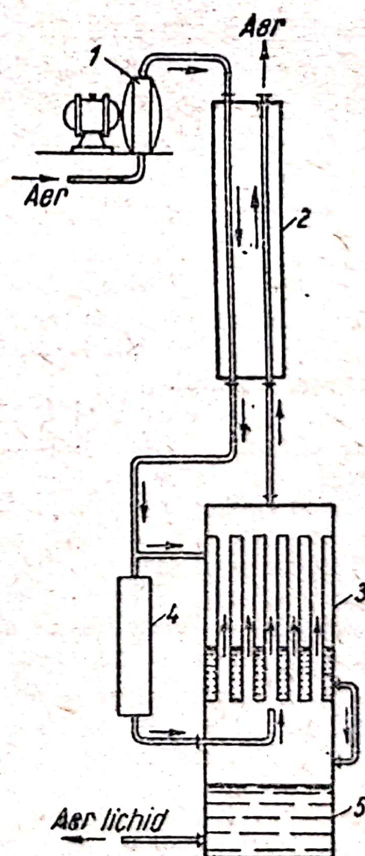


Fig. 105. Ciclul de lichefiere a aerului la presiune joasă:
1 — turbocompresor; 2 — recuperator; 3 — condensator; 4 — turbodetentor; 5 — separator

Consumul de energie în proces, la comprimarea aerului la 40 at și la raportul egal cu 0,2 dintre cantitatea de aer destins laminar și cantitatea totală de aer, reprezintă 0,9 kWh la 1 kg de aer lichid. Ca și la schemele precedente, în calcul

nu s-a ținut seama de pierderile de frig, cum și de lucrul mecanic produs de detentor.

Ciclul de joasă presiune. Aerul se răcește la destinderea în turbodetentorul construit de P. L. Kapița. Turbodetentorul de tip reactiv, cu montarea radială a paletelor și cu evacuarea aerului printr-un niplu central, lucrează cu randament mare, la presiuni joase.

Schema circuitului este reprezentată în fig. 105. Aerul, curățit de praf, este comprimat la 6 at în turbocompresorul *1* și introdus în recuperatoarele *2* (v. pag. 315). Apoi, fluxul de aer comprimat se împarte în două părți. Partea mai mare de aer este dirijată în turbodetentorul *4*, din care intră în condensatorul *3*, trece prin țevile lui și este evacuată în atmosferă, prin recuperatorul *2*. Al doilea flux intră din recuperator în spațiul intertubular al condensatorului, în care se lichefiază și se scurge în separatorul *5*.

Ciclul în cascadă. Pentru realizarea temperaturilor joase, necesare pentru lichefierea și fracționarea aerului, se pot folosi ciclurile în care răcirea se efectuează prin evaporarea unor lichide cu punct de fierbere jos, adică ciclurile folosite pe scară largă în industrie, pentru obținerea unui frig moderat.

Spre deosebire de instalațiile pentru frig moderat, în cazul dat se unesc în serie (în cascadă) cîteva cicluri frigorifice.

Ciclul în cascadă aplicat în instalațiile de fracționare a aerului (fig. 106) constă din patru cicluri frigorifice: cu amoniac, cu etilenă, cu

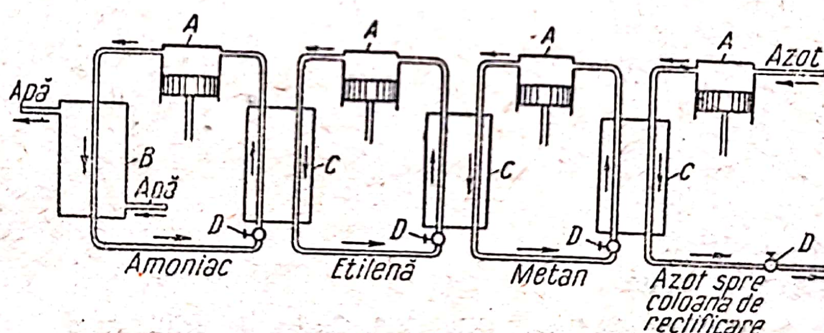


Fig. 106. Ciclul frigorific în cascadă:
A — compresoare; *B* — răcitor cu apă; *C* — schimbătoare de căldură-condensatoare; *D* — robinet de destindere laminară

metan și cu azot. In ciclul în cascadă se mențin condițiile arătate în tabela 21.

Tabela 21

Condițiile de funcționare ale ciclului în cascadă

Ciclul frigorific	Evaporare			Condensare		
	substanța	presiunea, ata	temperatura, °C	substanța	presiunea, ata	temperatura, °C
Cu amoniac	amoniac	1	— 33	etilenă	23,5	— 25
Cu etilenă	etilenă	1,07	—103	metan	28	— 98
Cu metan	metan	1,07	—160	azot	23	—155

Azotul lichid obținut se destinde laminar și se îndreaptă, în stare lichidă, în coloana de rectificare utilizată la fracționarea aerului.

Fracționarea aerului lichid

Aerul lichid, obținut printr-una din schemele descrise mai sus, este fracționat în componenți, prin rectificare.

Echilibrul fazelor lichide și gazoase ale aerului. Pentru simplificare, se consideră aerul ca fiind un amestec binar, alcătuit din 20,9% O_2 și 79,1% N_2, în volum.

Oxigenul lichid și azotul lichid sînt miscibile în orice proporții. Tensiunea de vapori a amestecului crește continuu la mărirea conținutului în azot. Amestecurile de acest tip pot fi, practic, fracționate prin distilare. Curbele de echilibru ale fierberii amestecului de azot și oxigen la diferite presiuni sînt trasate în fig. 107.

Mai jos se indică mersul procesului de evaporare a aerului lichid la 1 ata, după diagrama reprezentată în fig. 108 (evaporarea se conduce fără evacuarea vaporilor). Starea inițială a sistemului este determinată de punctul *1* de pe curba inferioară, care corespunde unui conținut de 0,209 fracțiuni molare de oxigen (x_1), avînd temperatura egală cu punctul de

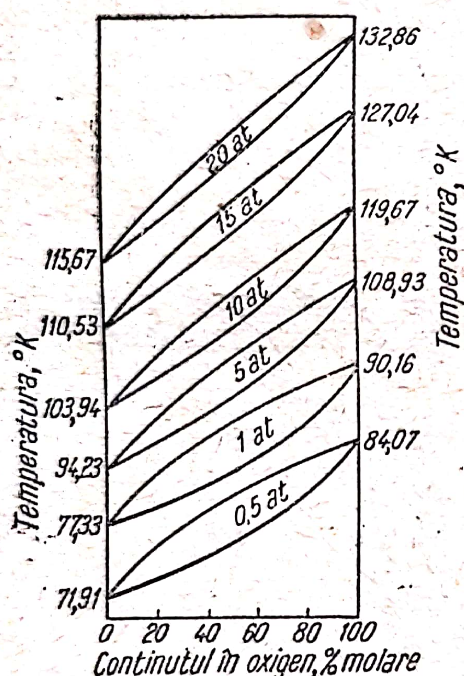


Fig. 107. Curbele de echilibru ale fierberii amestecurilor azot-oxigen la diferite presiuni (curba superioară-vapori, curba inferioară-lichid)

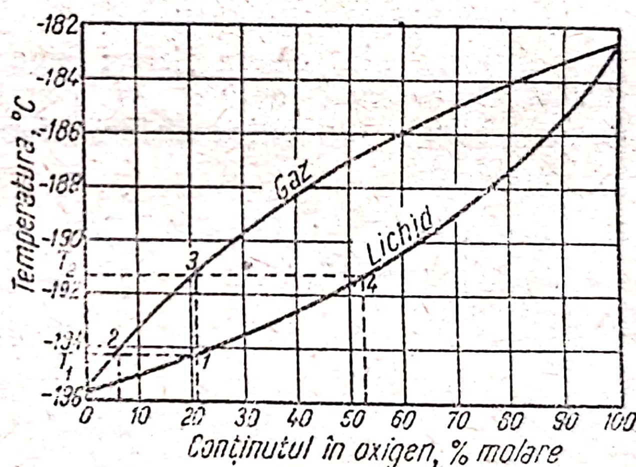


Fig. 108. Curba de echilibru a fierberii amestecurilor azot-oxigen, la presiunea de 760 mm col. Hg

fierbere al aerului la presiunea atmosferică (T_1). Să se presupună că se transmite sistemului o cantitate oarecare de căldură, atît de mică, încît, deși o parte din lichid se evaporă, compoziția lui poate fi considerată neschimbată. În acest caz, vaporii, a căror compoziție este determinată de intersecția izotermei T_1, *1* cu curba superioară (punctul *2*), se vor găsi în echilibru cu aerul lichid. Punctul de intersecție de mai sus corespunde unui conținut în vapori de 0,063 fracțiuni molare de oxigen. Deoarece substanța cu punct de fierbere mai jos (azotul) este prima care trece în stare de vapori, lichidul se va îmbogăți în mai mare măsură în oxigen, care este mai puțin volatil, iar punctul de fierbere al amestecului se va ridica.

Punctul *3* de pe diagramă corespunde compoziției aerului gazos care se formează la evaporarea întregii cantități de lichid. Pentru a se determina compoziția lichidului, aflat în echilibru cu aerul gazos la sfîrșitul evaporării, sau (ceea ce este același lucru) compoziția primei picături de aer care

se condensează, este necesar să se ducă o orizontală din punctul 3 pînă la punctul de intersecție cu curba inferioară: punctul de intersecție 4 corespunde unui conținut al lichidului de 0,515 fracțiuni molare de oxigen. Prin distilare fracționată, aerul lichid se poate fracționa într-o serie de fracțiuni cu conținut crescînd de oxigen.

Rectificarea aerului lichid. În coloane de rectificare, în contracurent cu lichidul care se scurge, circulă vapori relativ mai calzi. La contactul dintre vapori și lichid, temperaturile lor se apropie: temperatura vaporilor scade, iar temperatura lichidului se ridică.

Mai jos se examinează mersul procesului pe talerul *n* (fig. 109). Pe acest taler intră vaporii venind de pe talerul inferior $(n+1)$, avînd o temperatură mai înaltă decît lichidul aflat pe talerul *n*, iar de pe talerul $(n-1)$ se scurge un lichid avînd o temperatură mai joasă și care este mai bogat în oxigen decît lichidul de pe talerul *n*. Atît vaporii, cît și lichidul, care vin pe talerul *n*, tind să intre în echilibru cu lichidul care se găsește pe acest taler (datorită vitezei mici a procesului, echilibrul nu se stabilește). În acest caz se produce evaporarea parțială a componentului amestecului care are punctul de fierbere mai jos, adică a azotului, și condensarea parțială a componentului cu punct de fierbere mai înalt — adică

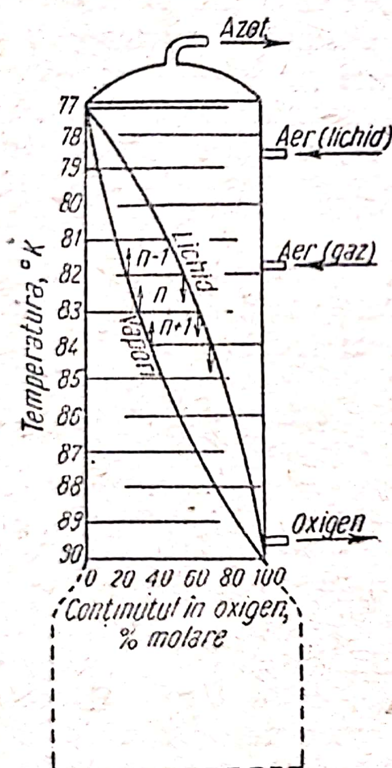


Fig. 109. Variația compoziției vaporilor și a lichidului de-a lungul coloanei de rectificare

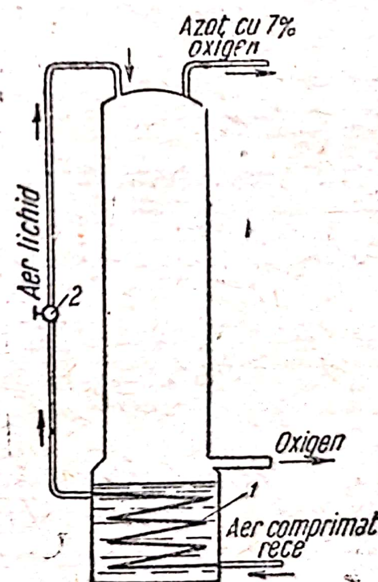


Fig. 110. Aparat de rectificare cu o singură coloană:
1 — serpentina evaporatorului; 2 — robinet de destindere laminară

a oxigenului. Ca urmare, lichidul se îmbogățește în componentul cu punct de fierbere mai înalt, iar vaporii se îmbogățesc în componentul cu punct de fierbere mai jos. Acest proces se repetă de mai multe ori, pe talerele coloanei.

În partea superioară a coloanei de rectificare se obține un gaz cu conținut mare în azot, iar în partea inferioară se obține un lichid cu conținut mare în oxigen.

Din diagrama din fig. 108 rezultă că gazul care conține circa 7% O_2 se găsește în echilibru cu aerul lichid.

În fig. 110 este reprezentată coloana de rectificare în care aerul, după destindere laminară, intră ca reflux. Se poate obține astfel azot cu 7% O_2. Pentru a se micșora conținutul în oxigen al amestecului, coloana trebuie stropită cu un lichid cu conținut mai mare în azot. Acest lucru se realizează în aparatul de rectificare cu două coloane, reprezentat în fig. 111.

Aparatul constă din coloanele: inferioară *1* și superioară *2*. Pentru a se obține un lichid bogat în azot, necesar stropirii coloanei superioare, în coloana inferioară se menține o presiune ridicată, iar în coloana superioară o presiune apropiată de cea atmosferică. Temperatura de fierbere a oxigenului este de —183 °C, la presiunea atmosferică. La această temperatură, azotul fierbe la presiunea de 3,6 ata. De aceea, dacă în coloana inferioară *1* se menține o presiune puțin mai înaltă decît 3,6 ata, atunci, la evaporarea oxigenului lichid care se acumulează pe fundul coloanei superioare *2*, sub capacul coloanei *1* se va produce condensarea vaporilor bogați în azot. Condensarea azotului are loc în țevile condensatorului *5*, iar fierberea oxigenului lichid — în spațiul intertubular al acestuia.

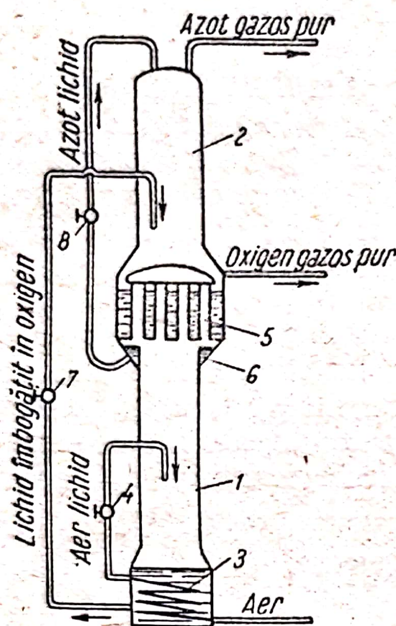


Fig. 111. Aparat de rectificare cu două coloane, pentru fracționarea aerului:

1 — coloana inferioară; *2* — coloana superioară; *3* — serpentina evaporatorului; *4* — robinet de destindere laminară pentru aer; *5* — condensator; *6* — pungi; *7* — robinet de destindere laminară pentru aerul îmbogățit în oxigen; *8* — robinet de destindere laminară pentru azot

Procesul din aparatul de rectificare cu două coloane se desfășoară în modul următor. Aerul, comprimat la circa 50 at și răcit prealabil în schimbătorul de căldură cu contracurent, intră în coloana *1*, în care trece prin serpentina *3*, montată în partea inferioară (de evaporare) a coloanei inferioare. Aici, aerul se răcește, evaporînd lichidul care se scurge pe fundul coloanei și care este îmbogățit în oxigen; apoi, aerul este destins laminar (robinetul *4*) pînă la presiunea de 5—6 ata și intră în coloană, în care se produce fracționarea prealabilă a aerului lichid. În partea superioară a coloanei *1* se ridică vaporii bogați în azot și în condensatorul *5* se formează un lichid care este alcătuit, în cea mai mare parte, din azot pur. El se scurge în pungile *6*, situate sub condensator, din care, prin robinetul de destindere laminară *8*, intră în coloana superioară *2*, pentru reflux. În acest caz, presiunea azotului lichid scade aproape pînă la cea atmosferică. Lichidul bogat în oxigen, din rezervorul coloanei inferioare *1*, intră, de asemenea, în coloana superioară *2*, prin robinetul de destindere laminară *7*. În această coloană are loc fracționarea finală a aerului, obținîndu-se azot pur în stare gazoasă și oxigen pur, care poate fi evacuat din coloană în stare lichidă sau gazoasă.

4. FABRICAREA OXIGENULUI ȘI AZOTULUI

Aerul uscat conține, în volume, 78,03% N_2, 20,99% O_2, 0,94% Ar, 0,03% CO_2 și cantități foarte mici de hidrogen (0,01%), de neon (0,0012%), de heliu, cripton și xenon. De obicei, în aerul trimis la frac-

ționare se găsesc, în afară de cele arătate, vapori de apă, praf și diferite impurități. Apa și bioxidul de carbon, care îngheață la temperaturi relativ ridicate, trebuie îndepărtate cît mai complet posibil din aer, pentru a evita înfundarea aparatelor de răcire înaintată. În afară de aceasta, aerul trebuie curățat de praf. Un pericol foarte mare îl prezintă acetilena conținută de obicei în aerul de pe teritoriul uzinelor chimice, deoarece ea formează compuși explozivi în aparatura de răcire înaintată.

Prin fracționarea aerului se obține: *azot* (cu impurități de O_2 de maximum 0,1—0,2%) folosit aproape exclusiv la sinteza amoniacului, *oxigen* (cu impurități de N_2 de maximum 2%[1]) folosit la sudură și la tăierea metalelor, în industriile chimice și metalurgice, apoi neon, argon și cripton.

Instalațiile de fracționare a aerului variază în funcție de condițiile de puritate impuse produselor de fracționare a aerului — oxigenul și azotul. Caracteristica principală a funcționării instalației este consumul specific de energie. Această caracteristică a căpătat o importanță foarte mare, datorită extinderii consumului de oxigen și de azot.

În instalațiile moderne se folosesc, în diferite combinații, toate procedeele descrise de obținere a frigului: destinderea laminară, detenta într-un vas de expansiune (detentor), răcirea preliminară cu amoniac, cicluri speciale de răcire la presiune înaltă etc.

Instalație cu destindere laminară și cu răcire preliminară cu amoniac. Aerul supus prelucrării trebuie să fie liber de impurități dăunătoare. De aceea, trebuie ales cu grijă locul pentru priza de aer, ținînd seama de posibilitatea îmbicsirii lui cu impurități, de exemplu, acetilenă. În uzinele chimice, aerul se ia, uneori, de la o distanță de 1 km și chiar mai mare, de teritoriul fabricii.

Aerul se curăță de impuritățile mecanice în filtrul *1* (fig. 112), umplut cu inele de alamă unse cu ulei, de exemplu cu ulei de viscin (amestec de ulei de cilindru și motorină). Praful este reținut de ulei.

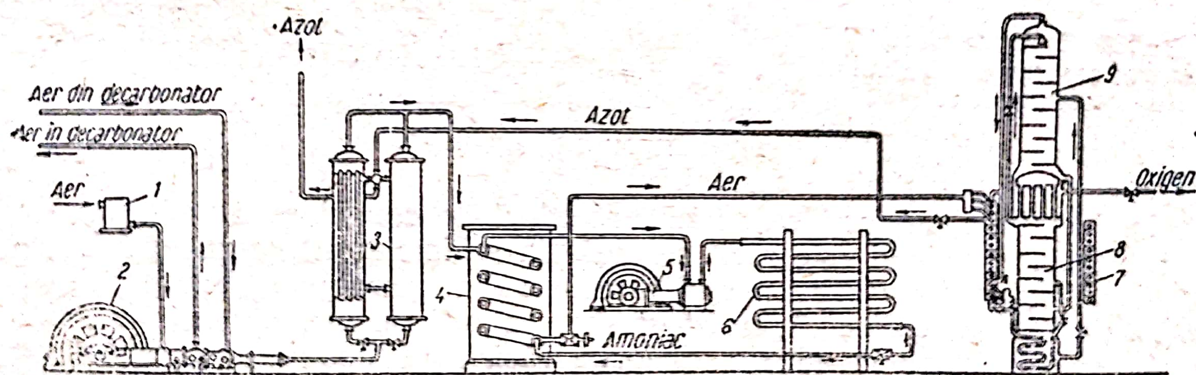


Fig. 112. Instalație de fracționare a aerului prin destindere laminară și răcire cu amoniac: *1* — filtru; *2* — compresor; *3* — schimbătoare de căldură intermediare; *4* — răcitor cu amoniac; *5* — compresorul mașinii frigorifere cu amoniac; *6* — condensator; *7* — schimbător principal de căldură cu contracurent; *8* — coloana inferioară; *9* — coloana superioară

Instalațiile mari de oxigen folosesc camere de desprăfuire, constînd dintr-o serie de compartimente umplute cu inele. Compartimentele se scot periodic din camere și se spală, de exemplu cu petrol lampant, după care se introduc din nou în vasele cu ulei și acestea — în camere.

Se folosesc, de asemenea, filtre cu funcționare continuă, în care aerul trece printr-o sită mobilă cu împletitură deasă, umezită cu ulei. Grație mișcării ei, sita se spală periodic în baia de ulei.

Aerul este apoi comprimat în compresorul cu patru trepte 2. După a doua treaptă a compresorului are loc purificarea aerului de bioxidul de carbon, în care scop aerul comprimat intră în turnuri de absorbție (decarbonatoare), în care este spălat cu o soluție de hidroxid de sodiu.

La instalațiile cu debit mare se montează turnuri de tipul reprezentat în fig. 113. Partea superioară a turnului este umplută cu inele de material ceramic, așezate pe un grătar. Aerul pătrunde sub grătarul inferior trece prin partea superioară a turnului stropit cu soluția de hidroxid de sodiu și iese pe la partea de sus, purificat. Soluția alcalină se evacuează prin partea inferioară a turnului, de unde este pompată continuu cu o pompă centrifugă, pentru stropirea coloanei. Pentru încălzirea soluției alcaline în timpul rece (în scopul de a evita precipitarea cristalelor de carbonat de sodiu), turnul este înzestrat, la partea inferioară, cu o serpentină de abur. După epuizarea soluției alcaline, ea trebuie înlocuită cu alta proaspătă.

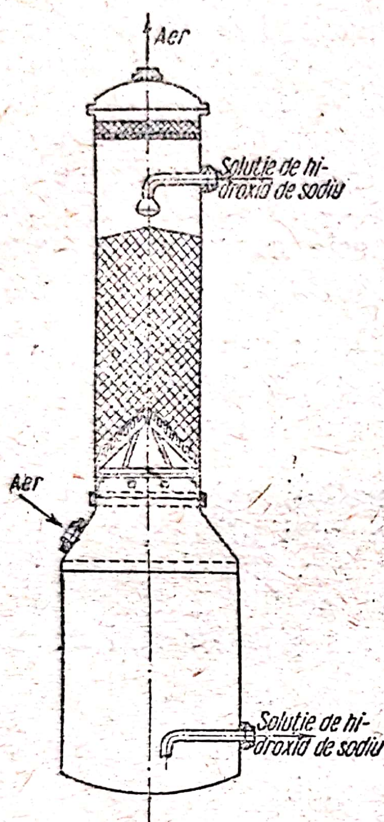


Fig. 113. Turn de absorbție pentru separarea bioxidului de carbon

Gradul de purificare a aerului depinde de conținutul în carbonat de sodiu al soluției care circulă. De exemplu, la un grad de folosire a soluției de hidroxid de sodiu de 70%, conținutul în bioxid de carbon în aer, după purificare, a fost de 24 ml/m³, iar în cazul unui grad de folosire de 80%, conținutul a crescut la 52 ml/m³. De aceea, de obicei se folosește maximum 80% din hidroxidul de sodiu. Spălînd gazul cu o soluție de hidroxid de sodiu, succesiv în două turnuri, în cazul unei mișcări în contracurent a soluției se poate mări gradul de folosire a hidroxidului de sodiu pînă la 92%.

Aerul, purificat de bioxid de carbon, se comprimă pînă la presiunea de regim, în cilindrii următori ai compresorului.

La răcirea aerului comprimat în răcitoare cu apă, instalate după fiecare treaptă a compresorului, o mare parte din vaporii de apă conținuți în aer se condensează, iar apa se separă. Totuși, este nevoie de o curățire mult mai perfectă a aerului de vaporii de apă, care se realizează captîndu-se umiditatea cu hidroxid de potasiu sau cu hidroxid de sodiu în bucăți, cu adsorbanți sau prin congelarea vaporilor prin răcirea aerului.

În instalația descrisă se aplică procedeul de congelare a vaporilor de apă. Aerul comprimat este răcit succesiv în schimbătorul de căldură intermediar tubular *3*, de către azotul care iese din aparatul de fracționare, și în răcitorul cu amoniac *4*. În acest caz, vaporii de apă din aer se îndepărtează sub formă de ghiață. Datorită răcirii cu amoniac, nu numai că se mărește capacitatea frigorifică a aparatului, dar se realizează și uscarea aerului (aerul saturat cu vapori de apă conține, la 20 °C, 17,3 g vapori de apă /m³, iar la —40 °C numai 0,117 g/m³).

Deoarece ghiața formată în răcitoare astupă, treptat, trecerea și micșorează coeficientul de transmitere a căldurii, schimbătoarele de căldură intermediare *3* și răcitoarele cu amoniac *4* se construiesc cu două ramificații. Direcția gazului în răcitoare se schimbă periodic. Aerul răcit trece succesiv prin ambele ramificații ale schimbătorului de căldură intermediar, iar azotul rece trece numai printr-o singură ramificație, următoare celei prin care trece aerul (fig. 114). În prima ramificație, prin care aerul trece de sus în jos, el se răcește la +2 °C, în timp ce apa condensată se scurge

în colectorul montat la partea inferioară. În cea de a doua ramificație se acumulează, treptat, ghiață. După anumite intervale de timp, prin manevrarea supapelor, se schimbă direcția aerului în sens invers; în mod corespunzător, se schimbă și direcția azotului. Atunci, ghiața, formată în a doua ramificație se topește și apa se scurge în colector, de unde este îndepărtată periodic. Prin schimbătoarele de căldură se trece, de asemenea oxigen rece.

Răcitoarele cu amoniac se construiesc în formă de serpentine, alcătuite dintr-un fascicol de tuburi interioare cu diametru mic, introduse într-o țeavă cu diametru mare. În spațiul intertubular circulă amoniac lichid, iar prin tuburi — aer răcit. Amoniacul gazos este aspirat de către compresorul 5 (v. fig. 112), este răcit cu apă în condensatoarele 6, în care se lichefiază și, prin dispozitivele de destindere laminară, intră în răcitorul cu amoniac 4.

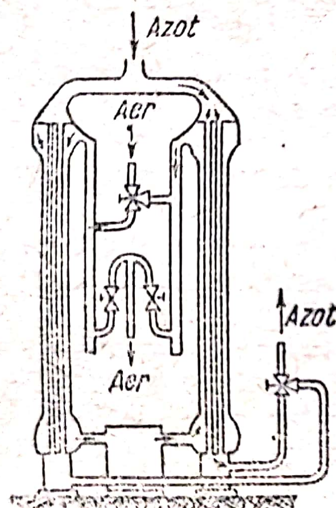


Fig. 114. Schema de funcționare a schimbătoarelor de căldură intermediare

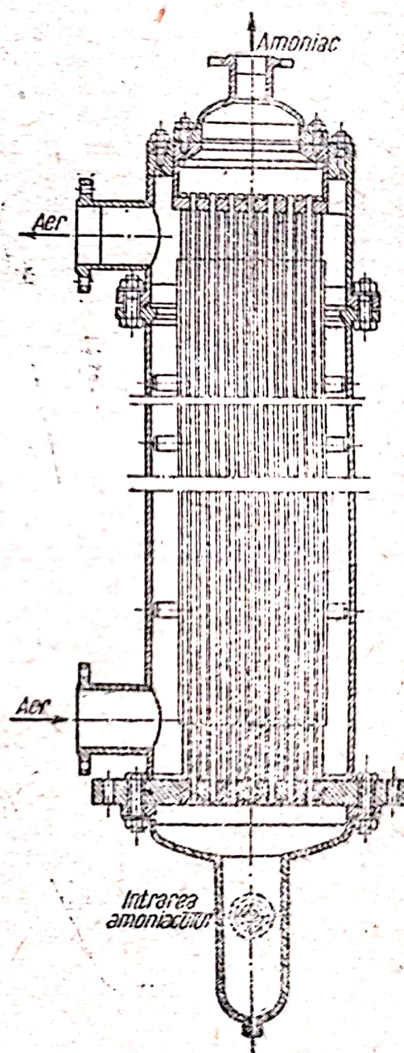


Fig. 115. Răcitor cu amoniac, pentru aer

Pentru îndepărtarea gheții, pe ramificația înghețată a răcitorului se trece periodic amoniac gazos, încetîndu-se trecerea aerului.

Se construiesc, de asemenea, răcitoare cu amoniac de tipul reprezentat în fig. 115. Aerul intră pe la partea inferioară, trecînd în sus prin spațiul intertubular al răcitorului; amoniacul lichid pătrunde, de asemenea, pe la partea inferioară, trece prin țevi, se evaporă și iese prin partea superioară a aparatului. În cazul unui curent paralel de aer și de amoniac, aparatul lucrează totuși ca un aparat cu contracurent: în partea inferioară a aparatului temperatura amoniacului lichid este mai înaltă decît în partea superioară, deoarece, jos, amoniacul lichid se află la presiune mai înaltă.

La unele instalații nu există răcitoare cu amoniac; congelarea are loc în schimbătoarele de căldură pereche, care răcesc produsele de fracționare a aerului; în aceste schimbătoare de căldură, aerul este răcit pînă la circa —50 °C.

In instalațiile mici de obținere a oxigenului, fără răcire preliminară cu amoniac, umiditatea se separă cu ajutorul hidroxidului de sodiu sau de potasiu. Această metodă este însă costisitoare și afară de aceasta, gradul de uscare a gazului, la folosirea hidroxidului de sodiu, este considerabil mai scăzut, în comparație cu metoda de congelare a umidității.

Procedeul de separare a umidității cu ajutorul adsorbanților prezintă un real interes (silicagel și în special oxid de aluminiu activat, gel de alumină, conținînd 92% oxid de aluminiu, 7% apă și 1% oxizi de sodiu, de siliciu, de fier și de titan; se folosește sub formă de granule cu dimensiunea de 3 pînă la 6 mm). După uscarea pe gelul de alumină, în aer rămîn numai circa 0,005 g vapori de apă/m³, cantitate mult mai redusă decît aceea obținută după congelarea în răcitorul cu amoniac. După ce a adsorbit pînă la 4% apă, gelul de alumină se regenerează prin suflarea unui curent de azot fierbinte (cu temperatura de circa 250 °C). Avantajul gelului de alumină față de silicagel este gradul mai înalt de purificare a aerului și marea lui rezistență mecanică. Silicagelul crapă în cursul lucrului, se fărîmițează și este antrenat de curentul de aer, ceea ce nu se întîmplă cu gelul de alumină.

Aerul, răcit la —30 ... —50 °C, trece în aparatul de fracționare (grupul de răcire înaintată). Aerul comprimat este răcit în schimbătoarele de căldură cu contracurent (schimbătoarele de căldură principale) de către produsele de fracționare și este introdus în coloane de rectificare. Deoarece procesul din grupul de răcire înaintată are loc la temperaturi foarte joase, este necesară o izolare bună a aparatelor. Pe o mare parte a coloanei și a schimbătoarelor de căldură se montează, în general, o cabină de lemn, al cărei întreg volum liber se umple cu material izolant.

Schimbătoarele de căldură principale se construiesc în formă de serpentine tubulare, care înconjură coloana de fracționare. In instalațiile cu două presiuni, de mare capacitate de producție, pentru aerul de joasă presiune se montează schimbătoare de căldură tubulare, prin țevile cărora trece un gaz rece (azot), iar prin spațiul intertubular, aerul. In astfel de instalații, schimbătoarele de căldură principale pentru aerul de joasă presiune se construiesc cu două ramificații: cea caldă, în care aerul se răcește la —80 ... —90 °C, și cea rece, în care aerul se răceșet la temperatura de condensare. Ramificațiile calde sînt de obicei duble; direcția curentului de gaze se schimbă periodic în ele (ca și în schimbătoarele de căldură intermediare, v. fig. 114).

În funcție de condițiile de conducere a procesului de rectificare, se obține azot foarte pur (99,9%) și oxigen cu puritatea de 90—93%, sau oxigen pur (99,5—99,7%) și azot cu un conținut mărit de oxigen. Se poate obține, concomitent, atît oxigen pur cît și azot pur. In acest caz, din coloana superioară trebuie îndepărtată partea de gaz bogată în argon, avînd punctul de fierbere apropiat de punctul de fierbere al oxigenului. Acest gaz, numit „oxigen brut", se colectează în jumătatea inferioară a coloanei superioare. El se utilizează pentru obținerea argonului.

Coloana este înzestrată cu aparate de control pentru măsurarea presiunii, a temperaturii, a nivelului lichidului, cu dispozitive pentru luarea probelor, cum și cu supape de siguranță. Toate aparatele de măsură și control sînt montate pe un tablou de comandă comun, pe care se montează și robinetele care servesc la reglarea procesului.

Cu toate că aerul comprimat și cel răcit conțin numai cantități mici de vapori de apă și de bioxid de carbon, după un anumit interval de timp (20—100 zile, în funcție de sistem) aparatul „îngheață"; în țevi se adună o cantitate atît de mare de substanțe solide, încît rezistența crește foarte mult. Atunci, aparatul se oprește și se desgheață cu aer cald.

Recuperatoare în instalațiile de fracționare a aerului. În instalațiile descrise mai sus, schimbul de căldură se face prin pereții care separă fluxurile de gaze, ceea ce cere suprafețe mari și provoacă pierderi mari de presiune. Într-o serie de cazuri, este posibilă folosirea recuperatorului, în instalațiile de fracționare a aerului. Recuperatoarele (pag. 190) sînt aparate cuplate, în care, într-unul din ele gazele evacuate din instalație cedează căldura (sau frigul) lor umpluturii, în timp ce în celălalt, gazele introduse în instalație se încălzesc (sau se răcesc) pe seama căldurii (sau frigului) acumulat de umplutură. După un anumit interval de timp, se modifică direcția gazelor. Recuperatorul constă dintr-un cilindru cu umplutură din benzi ondulate, de aluminiu (v. fig. 116). Un metru cub de umplutură creează o suprafață de schimb de căldură pînă la 2 000 m². Ondularea benzilor este îndreptată în sensuri opuse, datorită cărui fapt se formează o mulțime de canale sinusoidale.

Recuperatoarele au o serie de avantaje față de schimbătoarele de căldură. Într-un volum nu prea mare se creează o foarte mare suprafață de schimb de căldură; rezistența recuperatorului este foarte mică (0,05 at) și recuperarea căldurii este mai completă în ele decît în schimbătoarele de căldură obișnuite (recuperare pînă la 99%!). În afară de aceasta, în recuperatoare se produce purificarea aerului de vaporii de apă și de bioxidul de carbon. La trecerea aerului printr-un recuperator răcit în prealabil, vaporii de apă și bioxidul de carbon îngheață; după schimbarea direcției (care se face la 0,5—3 min), curentul de gaze care iese din aparatul de fracționare antrenează cu sine aceste substanțe.

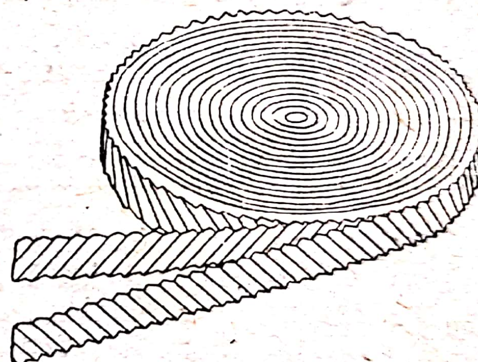


Fig. 116. Umplutura recuperatorului cu bandă ondulată

În recuperator, produsele de fracționare se amestecă în mod inevitabil cu aerul care se găsește în el, înainte de schimbarea direcției. Cu cît presiunea aerului este mai înaltă, cu atît mai mult se impurifică produsele de fracționare. De aceea, recuperatoarele pot fi folosite numai în acele cazuri în care nu se cere o mare puritate a gazului (de exemplu, la obținerea oxigenului pentru procesele metalurgice), sau cînd se obține un singur produs pur. În acest din urmă caz, recuperatoarele se montează numai pe conducta produsului impurificat, iar pe conducta produsului pur se montează schimbătoare de căldură.

Instalație de fracționare a aerului cu recuperatoare și cu mașini de detentă (cu două presiuni). În fig. 117 este reprezentată schema simplificată a unei instalații moderne sovietice pentru fracționarea a 20 000 m³ aer pe oră. În această instalație, frigul se obține cu ajutorul unui turbodetentor și a unui ciclu frigorific de înaltă presiune.

Alimentarea cu aer a instalației se face de către turbocompresorul *2*, care îl aspiră din atmosferă prin filtrul *1* și îl comprimă la 6 at. Fluxul

principal de aer (circa 95%) se răcește în recuperatoarele *4* și *5* și este introdus în partea inferioară (de evaporare) a coloanei inferioare de rectificare *6*. Lichidul îmbogățit în oxigen se colectează la baza coloanei inferioare și se trece printr-o duză de destindere laminară. El se purifică de acetilenă în adsorbitorul cu silicagel *9*, de bioxidul de carbon solid în filtrul de material ceramic *10* și intră în coloana superioară de rectificare *7*. Azotul lichid este evacuat din pungile condensatorului *8*, este trecut printr-o duză de destindere laminară și trece pentru stropirea coloanei superioare.

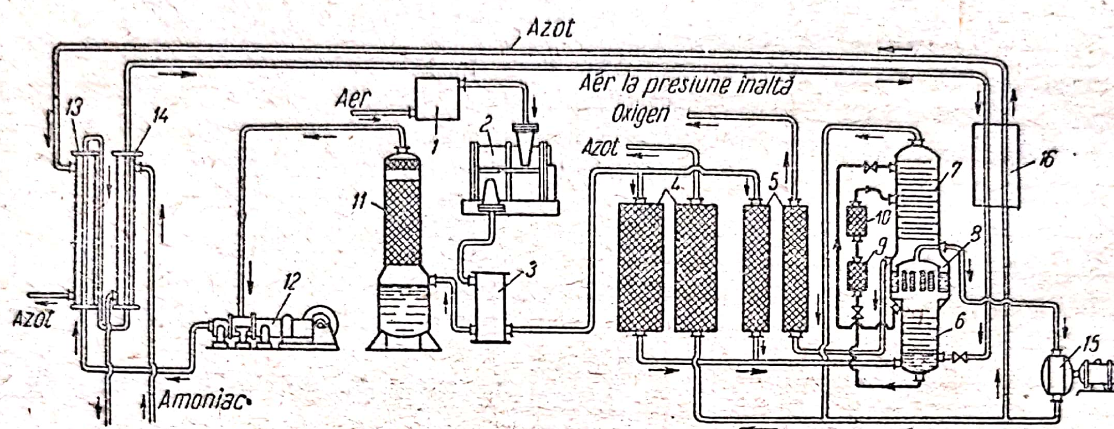


Fig. 117. Schema instalației de fracționare a aerului, cu recuperatoare și cu turbodetentor (cu două presiuni):
1 — filtru de aer; *2* — turbocompresor; *3* — răcitor; *4* — recuperator pentru azot; *5* — recuperator pentru oxigen; *6* — coloana inferioară; *7* — coloana superioară; *8* — condensator; *9* — adsorbitor cu silicagel; *10* — filtru; *11* — turn de purificare cu alcalii; *12* — compresor; *13* — schimbător de căldură intermediar; *14* — răcitor cu amoniac; *15* — turbodetentor; *16* — schimbător de căldură principal

Azotul se colectează din coloanele inferioare și superioare. Azotul gazos din coloana superioară intră în recuperatoarele *4*, în care cedează frigul și este evacuat în atmosferă. O parte din azotul gazos, aflat la presiunea de circa 6 at, trece din condensatorul *8* în turbodetentorul *15*, de unde intră în recuperatoarele *4*, în care cedează frigul său, umpluturii.

Circa 5% din aerul care intră în instalație este folosit pentru obținerea frigului, conform schemei asemănătoare aceleia din fig. 112. Aerul se purifică de bioxidul de carbon în turnul *11*, prin spălare cu soluție de hidroxid de sodiu și este comprimat la 150 at în compresorul cu piston *12*. Apoi, el este răcit în schimbătorul de căldură intermediar *13*, cu un curent de azot rece, obținut în turbodetentor, în răcitorul cu amoniac *14*, în schimbătorul de căldură principal *16* cu contracurent, apoi este destins laminar și introdus în coloana inferioară de rectificare.

În instalație se obține un oxigen cu conținut de 2—5% azot, folosit la gazificarea combustibilului solid și în procesele metalurgice (așa-numitul oxigen tehnic).

Consumul specific de energie în această instalație este, în total, de 0,55 kWh/m³ de oxigen.

Instalație de fracționare a aerului la presiune joasă, cu recuperatoare și turbodetentor. Schema instalației este reprezentată în fig. 118. Spre deosebire de schema precedentă, în această instalație frigul se obține numai prin detenta gazului în turbodetentor.

Aerul este introdus, prin filtrul *1*, în turbocompresorul *2*, în care este comprimat la 6 at, apoi în răcitorul *3* și în recuperatoarele *4* și *5*, răcite cu oxigen și cu azot. Aerul răcit în recuperatoare se divide în două părți.

Una, partea cea mare (80% din cantitatea totală de aer), este îndreptată direct în coloana inferioară de rectificare *6*. Cealaltă parte (20%) intră în turbodetentorul *11*, unde se destinde la 1,5 at și trece apoi în coloana superioară de rectificare *7*.

Azotul și oxigenul în stare gazoasă cedează căldura lor în recuperatoare. În instalație se obține oxigen de aproximativ aceeași puritate ca și în instalația descrisă mai sus, cu același consum de energie.

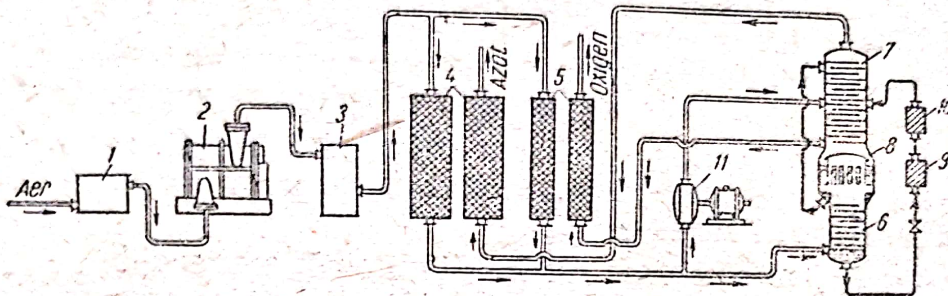


Fig. 118. Schema instalației de fracționare a aerului la joasă presiune, cu recuperatoare și turbodetentor:

1 — filtru de aer; *2* — turbocompresor; *3* — răcitor; *4* — recuperatoare pentru azot; *5* — recuperatoare pentru oxigen; *6* — coloana inferioară de rectificare; *7* — coloana superioară de rectificare; *8* — condensator; *9* — adsorbitor cu silicagel; *10* — filtru; *11* — turbodetentor

Instalația necesită un turbodetentor cu randament mare (în turbodetentor nu se poate trimite o cantitate mai mare de aer, datorită condițiilor de lucru impuse de procesul de rectificare). În aceste instalații se folosesc turbodetentoare de tip reactiv, al căror principiu și construcție au fost elaborate pentru prima oară în U.R.S.S. (v. pag. 307).

Păstrarea și transportarea oxigenului

O mare parte din oxigen nu se consumă la locul de producție, ci trebuie transportată. Oxigenul gazos se păstrează și se transportă în recipienți (tuburi), la presiunea de 150—175 at, iar oxigenul lichid, în rezervoare și cisterne.

Conform standardelor sovietice, t u b u r i l e sînt cilindri din oțel laminat, avînd grosimea pereților de 8 mm, diametrul exterior de 219 mm și lungimea corpului de la 988 pînă la 1 700 mm. Capacitatea, în raport cu apa (cantitatea de apă care încape în tub la 15 °C), este de la 27 pînă la 50 l, respectiv de la 4,05 pînă la 7,5 m³ gaz (la 15 °C și presiune normală).

Tuburile de oxigen se vopsesc în albastru deschis, iar cele de azot în negru, cu o dungă cafenie la partea superioară.

Umplerea tuburilor se efectuează la stația de umplere, unde gazul se comprimă cu ajutorul compresorului.

Pentru ungerea cilindrilor compresorului de oxigen nu pot fi folosite uleiuri de uns, deoarece, la temperaturi ridicate, vaporii de ulei, în amestec cu oxigenul, pot forma amestecuri explozive. De aceea, pistoanele compresoarelor de oxigen sînt prevăzute cu manșoane de fibră și nu cu segmenți metalici; pentru ungerea manșoanelor se folosește apa distilată, la care este bine să se adauge 10% glicerină chimic pură. Există compresoare cu pistoane de fontă (etanșarea se realizează cu inele din bronz de staniu cu fosfor). Pentru ungerea cilindrilor acestor compresoare se utilizează o emulsie de săpun, alcalină. Deoarece unsoarea apoasă și emulsiile umectează oxigenul, în ultimul timp au început să se folosească pistoane cu segmenți de etanșare din grafit. In acest caz, nu mai este necesară ungerea cilindrilor și nu mai are loc impurificarea oxigenului.

La asamblarea ventilelor tubului, pentru etanșare și ungere nu se pot utiliza substanțe organice, deoarece, la ieșirea oxigenului din tub, este, de asemenea, posibilă formarea de amestecuri explozive.

La păstrarea oxigenului în tuburi, greutatea ambalajului reprezintă 11—12 kg la 1 m³ (1,36 kg) de oxigen, adică oxigenului îi revine circa 10% din întreaga greutate a tubului. Greutatea tuburilor scade cînd ele sînt confecționate din oțel crom-nichel-molibden, nu din oțel carbon. În această privință, este mult mai economic procedeul de păstrare și transportare a oxigenului în stare lichidă. Însă, scoaterea oxigenului în stare lichidă, din aparatul de fracționare, cere un consum mai mare de frig, iar păstrarea oxigenului lichid este însoțită de pierderi mari prin evaporare.

Rezervoarele fixe pentru păstrarea oxigenului lichid se instalează alături de aparatele de fracționare. Pentru transportul oxigenului lichid se folosesc rezervoare și cisterne.

Rezervoarele fixe sînt vase sferice din alamă, suspendate pe lanțuri, în interiorul unei carcase din tablă de oțel. Spațiul dintre carcasă și vas este umplut cu un material izolant. Oxigenul lichid intră în rezervor printr-un tub care este legat cu condensatorul aparatului de fracționare. Oxigenul care se evaporă în rezervor este evacuat într-un rezervor de gaz, sau este readus în aparatul de fracționare. Presiunea din rezervor trebuie să fie de maximum 0,3—0,4 at. Rezervorul este înzestrat cu o supapă de siguranță, reglată pentru presiunea maximă de 0,6 at.

Rezervoarele fixe se construiesc cu o capacitate pînă la 7 500 l de oxigen lichid, iar cele pentru transport, cu o capacitate pînă la 2 800 l; cisternele montate pe platforma de cale ferată pot conține pînă la 30 t de oxigen lichid.

5. FRACȚIONAREA GAZULUI DE COCSERIE

În primele fabrici de amoniac sintetic, hidrogenul se obținea în special prin reacția gazului de apă cu vaporii de apă (v. pag. 283). Dezvoltarea tehnicii răcirii înaintate a permis să se rezolve problema fracționării gazului de cocserie prin metoda condensării fracționate.

Compoziția gazului de cocserie a fost dată mai sus (v. pag. 195). În tabela 22 sînt redate temperaturile de condensare ale componenților gazului de cocserie.

Din tabela 22 rezultă că, în raport cu temperatura de condensare, la presiunea totală de 10 ata a gazului de cocserie (ultima coloană a tabelei), toți componenții pot fi grupați în felul următor: 1) hidrogenul, a cărui temperatură de condensare este cu 51 °C sub aceea a oxidului de carbon; 2) azotul, oxidul de carbon și oxigenul; 3) metanul; 4) etilena și etanul; 5) propilena, propanul și butanul.

La răcirea gazului de cocserie se produce condensarea componenților lui, începînd cu cei care se lichefiază mai ușor. Însă, deoarece prin condensare presiunile parțiale ale componenților amestecului de gaze scad și, afară de aceasta, în condensatul format se dizolvă toți componenții, gazul de cocserie se fracționează în fracțiuni constituite din amestecul cîtorva substanțe și nu în substanțe pure. Pentru ilustrarea acestei stări se redau rezultatele cercetării de laborator a procesului de condensare fracționată

Tabela 22

Temperaturile de condensare ale componenților gazului de cocserie

Componenții gazului de cocserie	Conținutul în gazul de cocserie, în % de volum	Temperatura de condensare a gazelor, °C		
		la 1 ata	la presiune parțială	
			presiunea totală a gazului de cocserie este de 1 ata	presiunea totală a gazului de cocserie este de 10 ata
Hidrogen	50,0	−252,8	−255	−246
Azot	13,5	−195,7	−209	−193
Oxid de carbon . . .	7,5	−191,5	−213	−195
Oxigen	0,8	−183,0	−212	−202
Metan	25,0	−161,4	−176	−150
Etilenă	1,0	−103,8	−155	−138
Etan	0,5	− 88,3	−150	− 133
Propilenă	1,0	− 47,0	−120	− 90
Propan	} 0,5	− 44,5	−123	−103
Butan normal		− 0,5	− 93	− 73

a gazului de cocserie de o anumită compoziție, la presiunea de 10 ata (v. tabela 23).

Tabela 23

Gradul de condensare a componenților gazului de cocserie

Componenții gazului de cocserie	Gradul de condensare în % de volum din cantitatea inițială			Componenții gazului de cocserie	Gradul de condensare în % de volum din cantitatea inițială		
	−140 °C	−160 °C	−185 °C		−140 °C	−160 °C	−185 °C
Hidrogen . .	—	2	4	Metan . .	3	64	98
Azot . . .	0,6	27	58	Etilenă . .	55	96	100
Oxid de carbon . . .	0,4	34	71	Etan . . .	80	100	100
Oxigen . .	2	50	82	Propilenă .	100	100	100

În afară de hidrogen, în majoritatea cazurilor, din gazul de cocserie se separă trei fracțiuni: cea etilenică, cea metanică și fracțiunea de oxid de carbon. Condensarea fracționată a gazului de cocserie se efectuează la presiune ridicată (de obicei la circa 12 at). Datorită acestui fapt, fracționarea gazului se poate efectua la temperaturi mai înalte, ceea ce micșorează consumul de frig. Fracțiunea se destinde și se folosește la răcirea și condensarea gazului de cocserie în schimbătoarele de căldură cu contracurent. Vaporizarea fracțiunilor are loc la presiunea atmosferică.

Cum se vede din tabela 22, prin evaporarea, la presiunea atmosferică, a componenților puri, se pot obține temperaturi apropiate de temperaturile

de condensare a lor din gazul comprimat. De exemplu, metanul se condensează, la presiunea de 10 ata a gazului de cocserie, la —150 °C; metanul pur are punctul de fierbere de —161,4 °C, la presiunea atmosferică.

Instalații pentru fracționarea gazului de cocserie. În instalațiile de fracționare a gazului de cocserie, necesarul în frig este acoperit prin funcționarea mașinii frigorifice, în care substanța utilă este azotul, sau un amestec de azot și hidrogen, obținut prin fracționarea gazului de cocserie. Aici este descrisă schema instalației care cuprinde și o mașină de răcire a azotului.

Gazul de cocserie conține impurități care trebuie îndepărtate înainte de intrarea lui în aparatele de răcire înaintată. Este absolut necesară îndepărtarea compușilor cu sulf, care produc coroziunea aparaturii. Dacă ei nu au fost îndepărtați la uzina cocsochimică, operația aceasta trebuie neapărat făcută la fabrica de azot. Gazul de cocserie trebuie purificat, de asemenea, de oxizii de azot, de bioxidul de carbon, de vaporii de apă și de vaporii de benzen.

Procedeele de purificare a gazelor, de hidrogenul sulfurat, de oxizii de azot și de bioxidul de carbon, au fost examinate mai sus (pag. 290 etc.). Benzenul se îndepărtează din gazul de cocserie prin congelare la presiune, ca și vaporii de apă.

Succesiunea operațiilor principale în instalație este de obicei următoarea. Gazul se purifică de hidrogenul sulfurat și de oxizii de azot și se comprimă la presiunea de circa 12 at, apoi se răcește, pentru congelarea benzenului. După îndepărtarea benzenului, gazul se purifică de bioxidul de carbon. Urmează apoi răcirea preliminară a gazului la —45 °C, răcirea înaintată, însoțită de condensarea fracționată și de spălarea gazului cu azot lichid. Azotul, obținut prin fracționarea aerului, se comprimă la presiunea de 200 at, se răcește și se destinde (cînd el se lichefiază parțial).

Schema instalației de fracționare a gazului de cocserie este reprezentată în fig. 119. Gazul de cocserie, comprimat în compresorul *1* și eliberat de benzen (într-un aparat care nu este arătat în figură), trece în turnul de spălare *2*, stropit cu apă, în care se îndepărtează cea mai mare parte din bioxidul de carbon. Apa se introduce în turn cu pompa *3*, aflată pe același ax cu electromotorul și cu turbina *4*, pusă în mișcare de apa care se scurge din turn. Purificarea finală de bioxidul de carbon se execută în turnurile *5*, stropite cu soluție de hidroxid de sodiu.

Gazul purificat se răcește la circa —25 °C, în schimbătoarele de căldură cu contracurent *6* și *7*, cu ajutorul fracțiunilor care ies din aparatul de fracționare (servind la răcirea înaintată și la fracționarea gazului de cocserie). Apoi, gazul este răcit la —45 °C, în răcitoarele cu amoniac *8*. În felul acestea, se separă din el apa, prin înghețare. De aceea, se montează două schimbătoare de căldură *7* și două răcitoare *8*, fiecare din ele lucrînd alternativ: în timp ce printr-unul din aparate trece gazul de cocserie, celălalt aparat se desgheață.

Azotul, comprimat în compresorul *9* la 200 at, este răcit de asemenea, în prealabil, în schimbătorul de căldură cu contracurent *10*, cu ajutorul azotului evacuat din aparatul de fracționare și în răcitoarele cu amoniac *11* și este introdus în aparatul de fracționare.

Aparatul de fracționare este reprezentat în fig. 120. El se compune dintr-o serie de schimbătoare de căldură, în care gazul de cocserie se răcește treptat și se condensează, cedînd căldura sa azotului și fracțiunilor

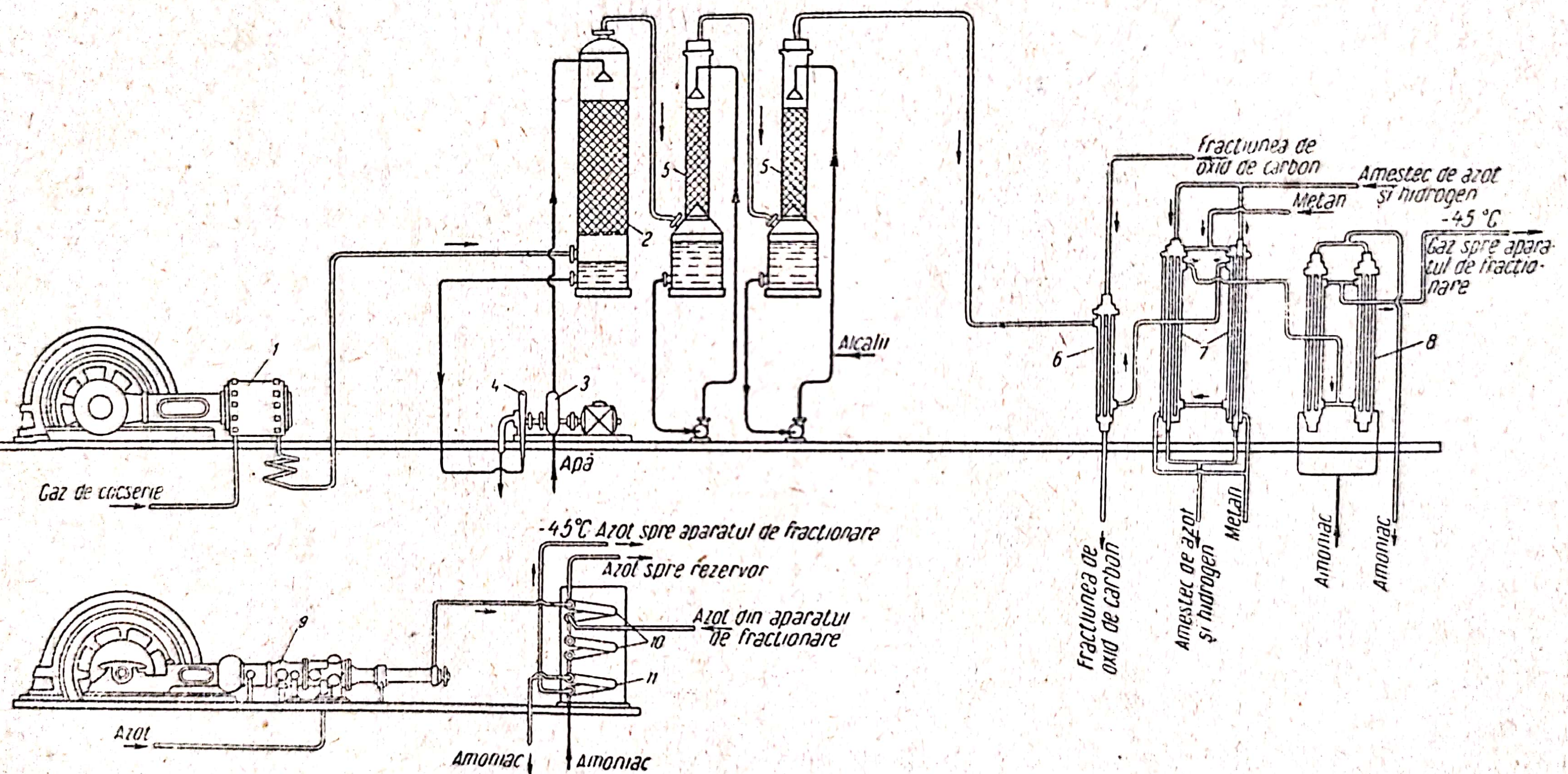


Fig. 119. Schema instalaţiei de fracţionare a gazului de cocserie:

1 — compresor pentru gazul de cocserie; *2* — turn de spălare cu apă; *3* — pompă centrifugă; *4* — turbină; *5* — turn de spălare alcalină; *6* şi *7* — schimbătoare de căldură; *8* — răcitor cu amoniac; *9* — compresor de azot; *10* — schimbătoare de căldură pentru azot; *11* — răcitor cu amoniac pentru azot

de gaze de cocserie evacuate din aparat. În afară de schimbătoarele de căldură, instalația cuprinde o coloană de spălare, un evaporator pentru azotul lichid și robinete de destindere laminară. În schimbătoarele de căldură *1* și *2*, gazul de cocserie se răcește la —145 °C; fracțiunea etilenică, ce se condensează în ele, se separă de gaz, se destinde (cu ajutorul robinetului *16* și se evacuează din aparatul de fracționare, prin schimbătorul de căldură *12*, care servește la răcirea azotului. În schimbătorul de căldură *4* și în evaporatorul de azot *5*, gazul de cocserie se răcește la —190 °C. Răcirea în evaporatorul de azot se face cu azot lichid, care fierbe la presiunea atmosferică. Aici se separă fracțiunea de metan, care se folosește la răcirea azotului și a gazului de cocserie (schimbătoarele de căldură *7*, *4*, *2*, *1*, *8* și *12* și robinetele de destindere laminară *14* și *17*).

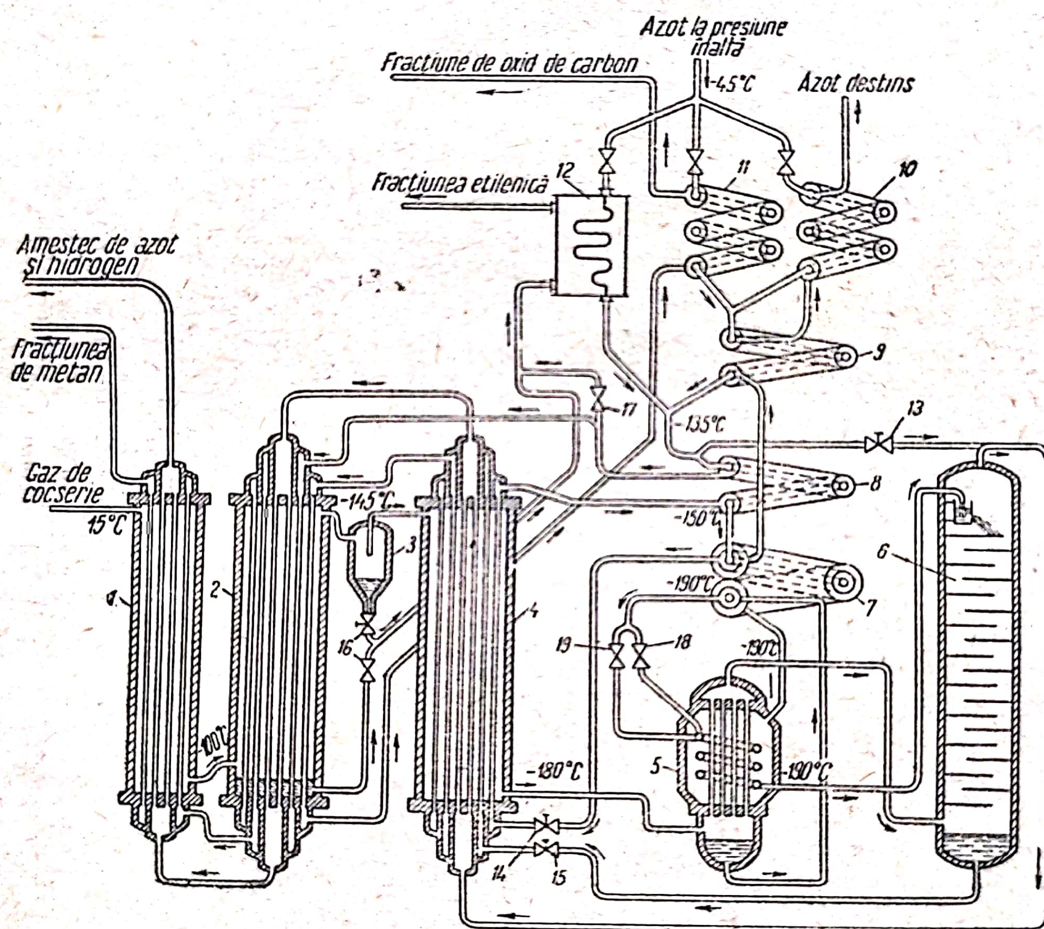


Fig. 120. Aparat de fracționare:

1 — schimbător de căldură pentru gazul de cocserie (ramificația caldă); *2* — schimbător de căldură pentru gazul de cocserie (ramificație rece); *3* — separator de picături; *4* — schimbător de căldură auxiliar; *5* — evaporator de azot; *6* — coloană de spălare; *7, 8, 9, 10, 11, 12* — schimbătoare de căldură cu serpentină, pentru azot sub înaltă presiune și fracțiuni; *13, 14, 15, 16* — robinete de destindere laminară pentru azot, pentru fracțiunea de metan, pentru fracțiunea de oxid de carbon și pentru fracțiunea etilenică; *17* — robinet pentru fracțiunea de metan; *18, 19* — robinete de distindere laminară pentru azot

Gazul este introdus apoi în coloana de spălare *6* în care este spălat cu azot lichid, care dizolvă și restul de oxid de carbon, de metan și de oxigen rămas în gaz. Datorită utilizării solventului (azot lichid), hidrogenul se poate purifica de toate impuritățile dăunătoare și se poate obține un gaz cu un conținut în oxid de carbon și în oxigen, de fracțiuni de sutimi de

procent. Fără spălare cu azot, pentru a se obţine un astfel de gaz, ar fi fost necesară o temperatură de —210 °C.

Prin partea superioară a coloanei de spălare este evacuat amestecul gazos de hidrogen şi azot, conţinînd circa 15% N_2. În acesta se adaugă azot, pînă la un conţinut de 25%, după care amestecul, trecînd prin schimbătoarele de căldură *4, 2* şi *1*, este evacuat din aparatul de fracţionare. Presiunea amestecului de azot şi hidrogen, la ieşirea din aparatul de fracţionare, este de 10 at. Din partea inferioară a coloanei *6* iese fracţiunea de oxid de carbon, care se destinde (robinetul *15*) şi cedează frigul ei gazului de cocserie, în schimbătoarele de căldură *4, 2* şi *1*.

După introducerea lui în aparat, azotul, la presiune înaltă, trece printr-o serie de schimbătoare de căldură (*10, 11, 12, 9, 8, 7*). O parte este destinsă la presiunea atmosferică (robinetul *18*) şi se lichefiază. Azotul lichid intră în evaporatorul *5*, în care se evaporă şi iese prin schimbătoarele de căldură *7, 8, 9* şi *10*, trecînd din nou la comprimare. Aşadar, această parte a azotului se reîntoarce în circuit; cealaltă parte a azotului se destinde la 10 at (robinetul *19*) şi se lichefiază, la această presiune, trecînd printr-o serpentină montată în evaporatorul *5*, apoi trece pentru stropirea coloanei *6*. O a treia parte a azotului se destinde, de asemenea, la 10 at (robinetul *13*) şi se amestecă cu amestecul de hidrogen şi azot, care iese din coloana de spălare.

Amestecînd fracţiunile de metan, de oxid de carbon şi cea etilenică, ale gazului de cocserie, se obţine un gaz bogat, cu o putere calorifică de circa 6 000 kcal/m³, care se foloseşte drept combustibil. Fracţiunile de etilenă şi de metan pot fi folosite şi ca materie primă pentru industria de sinteză.

După fiecare 600—1 000 h de lucru, aparatul de fracţionare se opreşte şi se desgheaţă, pentru îndepărtarea produselor solide, adunate (gheaţă, bioxid de carbon şi benzen). Ca urmare a prezenţei oxizilor de azot în gaz, este posibilă şi acumularea de răşini nitro, care pot fi explozive.

Într-un interval de 1 000 h, la capacitatea de producţie a aparatului de 7 500 m³ gaz de cocserie/h, prin aparat trece cantitatea de 7 500 000 m³ gaz. Dacă la intrarea în aparat gazul conţine 0,1 g vapori de apă într-un metru cub, atunci, după 1 000 h, gazul, comprimat la 10 at, introduce în aparat:

$$\frac{7\,500\,000 \cdot 0{,}1}{10 \cdot 1\,000} = 75 \text{ kg apă}$$

Bilanţul materialelor la instalaţia de fracţionare a gazului de cocserie. În tabela 24 este înfăţişat bilanţul alcătuit pentru un aparat prin care trece pe oră o cantitate de 4 168 m³ de gaz de cocserie, purificat de hidrogen sulfurat şi de benzen.

Din bilanţ se calculează gradul de extracţie a hidrogenului din gazul de cocserie, care, în cazul dat reprezintă:

$$\frac{2\,228 \cdot 100}{2\,368} = 94\,\%\,.$$

Aproximativ jumătate din hidrogenul pierdut s-a dizolvat în apă, iar restul a trecut în diferitele fracţiuni, în special în fracţiunea de metan. Azotul este utilizat numai în proporţie de $\frac{746 \cdot 100}{1\,324} = 56{,}2\%$. Din azotul pierdut, 72% intră în fracţiunea de oxid de carbon, adică este consumat la spălarea hidrogenului în coloană.

Cantitatea de „gaz bogat" reprezintă, în volum, circa 50% din gazul de cocserie intrat.

Tabela 24

Bilanțul materialelor la fracționarea gazului de cocserie

Componenți	Intrat: gaz de cocserie, m³	Intrat: gaz de cocserie, % în volum	Ieşit: amestec azot + hidrogen, m³	amestec azot + hidrogen, % în volum	fracțiune etilenică, m³	fracțiune etilenică, % în volum	fracțiune de metan, m³	fracțiune de metan, % în volum	fracțiune de oxid de carbon, m³	fracțiune de oxid de carbon, % în volum	dizolvat în apă și în alcalii, m³
H_2	2 368	56,8	2 228	75	26	13,0	47	3,8	0	0,0	66,9
N_2	360	8,6	745	25	12	6,2	136	11,2	385	73,9	43,8
CO	226	5,4	2	0,08	6	3,2	120	9,2	89	17,2	10,9
O_2	34	0,81	—	—	3	1,4	15	1,9	9	1,9	7,7
CH_4	1 006	24,2	—	—	73	37,2	858	70,7	36	7,0	37,7
C_nH_{2n}	77	1,85	—	—	47	23,6	17	1,4	0	0,0	12,1
C_2H_6	54	1,29	—	—	31	15,4	22	1,8	0	0,0	1,8
CO_2	43	1,03	—	—	—	—	—	—	—	—	42
Total gaz de cocserie	4 168	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N_2 (adăugat)	964		—	—	—	—	—	—	—	—	—
Total	5 132		2 975	100,0	198	100,0	1 215	100,0	519	100,0	222,6

Dacă puterea calorifică a gazului inițial de cocserie se ia egală cu 100%, repartiția ei între produsele obținute se exprimă în felul următor:

Benzen	1,1
Componenți dizolvați în apă	4,3
Amestec de azot și hidrogen	34,2
Fracțiune etilenică	10,7
Fracțiune de metan	46,6
Fracțiune de oxid de carbon	3,1
Total	100,0%

Fracțiunii de gaz bogat îi revine 64,7% din puterea calorifică a gazului inițial, adică, la extragerea hidrogenului se pierde numai 1/3 din căldura de reacție chimică cuprinsă în gazul de cocserie. Puterea calorifică a gazului bogat obținut este de 6 140 kcal/m³, la o putere calorifică de 4 190 kcal/m³ a gazului de cocserie.

BIBLIOGRAFIE

1. *N. N. Egorov, M. M. Dimitriev, D. D. Zîkov*, Curățirea de sulf a gazului de cocserie și a altor gaze combustibile, Metalurghizdat, 1950.
2. *M. P. Malkov, K. F. Pavlov*, Manual de răcire înaintată, Goshimizdat, 1947.
3. *V. G. Fastovski*, Fracționarea amestecurilor gazoase, Gostehizdat, 1947.
4. *S. I. Gherș*, Răcirea înaintată, Ed. „Sovetskaia nauka", partea 1, 1947, partea 2, 1949.
5. *D. L. Glizmanenko*, Oxigenul și obținerea lui, Gozhimizdat, 1951.

CAPITOLUL XI

SINTEZA AMONIACULUI

Folosirea compușilor cu azot ca îngrășămînt determină importanța lor primordială în viața omenirii. Cunoscutul microbiolog sovietic V. L. Omelianski a spus „Azotul este mai prețios, din punct de vedere biologic, decît cele mai rare dintre metalele prețioase".

Azotul din atmosferă este fixat în natură pe diferite căi. Ploile însoțite de furtuni introduc în sol compușii cu oxigen ai azotului, formați sub acțiunea descărcărilor electrice; unele varietăți de bacterii, în special cele care trăiesc în simbioză cu plantele din familia leguminoaselor, asimilează azotul din atmosferă și îmbogățesc solul în compuși ai azotului. De asemenea, azotul este introdus în sol odată cu gunoiul și cu alte deșeuri organice folosite ca îngrășăminte. Totuși, toate aceste surse nu sînt suficiente pentru acoperirea pierderilor de azot din sol, în cazul unei agriculturi intensive. Marea majoritate a plantelor verzi folosește direct numai compușii anorganici ai azotului, în timp ce masa principală a azotului din sol intră în compoziția substanțelor organice. Mineralizarea substanțelor organice cu conținut de azot se desfășoară relativ încet. De aceea, o importanță foarte mare au *îngrășămintele minerale cu azot,* care sînt asimilate repede de către plante; aceste îngrășăminte sînt obținute în special prin sinteza amoniacului, cu transformarea lui ulterioară în săruri de amoniu, în săruri ale acidului azotic (azotat de amoniu, sulfat de amoniu, fosfat de amoniu, azotați de sodiu, de potasiu și de calciu, și uree). Amoniacul se folosește și direct ca îngrășămînt.

Compușii azotului se folosesc, de asemenea, la fabricarea coloranților, a mătăsii nitro, a lacurilor pe bază de nitro-celuloză, a acidului sulfuric (procedeul cu nitroză) și a unei serii de alte produse. Azotul intră în compoziția aproape a tuturor explozivilor.

Transformarea unor compuși ai azotului în alți compuși reprezintă o problemă tehnică mai puțin complicată decît combinarea azotului atmosferic. Sursele de compuși cu azot sînt puține și răspîndite în mod variat. Numai în Chili se găsesc zăcăminte masive de azotat de sodiu. Zăcămintele de săruri cu conținut de azot, din alte țări, sînt atît de sărace, încît nu pot avea nici o importanță. Azotul intră în compoziția cărbunilor minerali, din care este extras parțial la cocsificare, sub formă de amoniac (v. cap. VII). Cantitatea de compuși ai azotului, obținută din amoniacul de la uzinele cocsochimice (în special sulfat de amoniu), este relativ mică.

Deasupra unei suprafețe de un hectar a globului pămîntesc se găsesc în aer circa 80 000 t azot, deci de un milion de ori mai mult decît cantitatea de azot pe care o extrage anual din sol recolta de pe un hectar. Azotul este, însă, o substanță stabilă și toate încercările pentru a se crea pro-

cedee industriale de combinare a acestuia sub forma unor compuşi oarecare au dat greş în tot decursul secolului al XIX-lea.

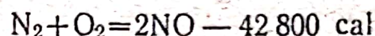
Caracterul limitat al resurselor de azot combinat, creşterea rapidă a consumului în industrie şi agricultură şi, în special, pregătirile intense de război ale ţărilor imperialiste, în vederea primului război mondial, au provocat la începutul secolului al XX-lea un interes considerabil pentru problema folosirii azotului liber din atmosferă.

În primul deceniu al secolului al XX-lea s-au realizat trei procedee de sinteză a compuşilor azotului, pornind de la azotul elementar: procedeul arcului electric, procedeul cu cianamidă şi sinteza directă a amoniacului.

1. PROCEDEE DE SINTEZĂ A COMPUŞILOR AZOTULUI

Procedeul arcului electric pentru combinarea azotului reprezintă reproducerea în condiţii industriale a procesului care are loc în natură, în timpul descărcărilor electrice.

În flacăra arcului electric, azotul şi oxigenul din aer se combină cu formarea de oxid de azot:



$$N_2+O_2=2NO-42\,800 \text{ cal}$$

Starea de echilibru dintre oxidul de azot, azot şi oxigen, se caracterizează prin următoarele valori ale constantei de echilibru:

Temperatura, °C	0	1 000	2 000	3 000	4 000
$K_p=\frac{p_{NO}}{p_{N_2}^{0,5}\cdot p_{O_2}^{0,5}}$	$3{,}5\cdot10^{-16}$	$2{,}1\cdot10^{-4}$	0,033	0,159	0,393

După datele experimentale, randamentele de oxid de azot, din aer, la starea de echilibru, sînt egale cu:

Temperatura, °C	1 500	1 800	2 400
% NO	0,325	0,72	2,24

Din aceste date rezultă că oxidul de azot se formează numai la temperaturi foarte înalte şi, totodată, cu randamente mici.

Randamentul de oxid de azot atinge un maxim la 3 500 ... 4 000 °C (la presiune atmosferică), micşorîndu-se în cazul ridicării ulterioare a temperaturii, datorită disocierii sale, cu formarea de oxigen şi azot atomic. Viteza sintezei oxidului de azot la temperaturi peste 2 000 °C este mare şi starea de echilibru se stabileşte aproape instantaneu. Reacţia inversă — disocierea oxidului de azot — decurge cu o viteză mare la temperaturi mai înalte decît 1 500 °C.

Din datele de mai sus rezultă că, atît din punct de vedere termodinamic, cît şi din punct de vedere cinetic, condiţiile pentru realizarea tehnică a acestui proces sînt nefavorabile. Pentru obţinerea unui gaz cu un conţinut de 2—3% NO este necesar ca reacţia să aibă loc la 3 000 ... 4 000 °C, iar pentru evitarea disocierii oxidului de azot, gazul trebuie răcit repede, după reacţie.

Procesul în arcul electric s-a realizat în industrie prin suflarea aerului în flacăra arcului electric.

Ca urmare a pierderilor foarte mari, inevitabile, de căldură, consumul de energie în instalaţiile industriale a atins 60 000 kWh la 1 t de azot combinat. Acidul azotic şi azotaţii obţinuţi din gazul cu un conţinut redus în oxid de azot au necesitat spaţii de reacţie foarte mari şi, deci, investiţii mari de capital, în instalaţii foarte voluminoase. Fabricile lucrînd după acest procedeu nu au putut suporta concurenţa uzinelor de amoniac sintetic şi au trebuit să fie închise.

Totuşi, deoarece pentru combinarea azotului prin oxidare nu este necesară altă materie primă decît aerul, obţinîndu-se direct oxidul de azot, care

poate fi uşor transformat în acid azotic şi în sărurile sale, această metodă prezintă interes. Problema principală se rezumă la micşorarea consumului de energie.

Procedeul de combinare sub formă de cianamidă ocupă un loc nu prea mare în industria modernă a azotului şi prezintă interes în special în legătură cu fabricarea, din cianamida de calciu, a diferiţilor compuşi organici. Cianamida se foloseşte şi direct, ca îngrăşămînt cu azot.

Consumul de energie pentru combinarea unei singure tone de azot sub formă de cianamidă de calciu (inclusiv fabricarea cantităţii corespunzătoare de carbură de calciu) este de 10 000—12 000 kWh.

Procedeul de combinare a azotului atmosferic sub formă de amoniac prezintă avantaje foarte mari, în comparaţie cu celelalte procedee. Spre deosebire de cianamida de calciu, amoniacul poate fi uşor prelucrat în acid azotic şi în azotaţi. Consumul de energie pentru obţinerea lui este cu mult mai mic — la o tonă de azot combinat sub formă de amoniac se consumă pînă la 5 000 kWh (considerînd şi combustibilul consumat pentru obţinerea hidrogenului).

Avantajul economic al procedeului de combinare a azotului sub formă de amoniac, în comparaţie cu celelalte procedee, este atît de mare, încît acest procedeu a înlocuit în scurt timp (în decurs de 15—20 ani după primul război mondial) toate celelalte procedee, căpătînd cea mai largă dezvoltare. Amoniacul se foloseşte la fabricarea acidului azotic (care se obţine actualmente aproape exclusiv prin oxidarea amoniacului sintetic), la fabricarea sărurilor de amoniu şi a ureei, cum şi direct ca îngrăşămînt, ca agent de răcire şi la nitrurarea oţelurilor.

Prima fabrică de sinteză a amoniacului a fost construită în Germania, în anul 1913, în legătură cu pregătirile în vederea războiului imperialist.

În U.R.S.S., în anii planurilor cincinale staliniste a fost creată o puternică industrie a azotului, care continuă să se dezvolte repede, datorită în special dezvoltării agriculturii şi creşterii consumului de îngrăşăminte cu azot. Nivelul producţiei antebelice de îngrăşăminte cu azot a fost depăşit de 2,2 ori în anul 1950.

Directivele celui de-al XIX-lea Congres al P.C.U.S. cu privire la cel de-al cincilea plan cincinal de dezvoltare al U.R.S.S., pe ani 1951—1955, au prevăzut ritmul rapid al creşterii producţiei de îngrăşăminte minerale şi mărirea capacităţii de producţie a amoniacului.

În institutele sovietice de cercetări ştiinţifice, în laboratoarele industriale şi în universităţi, s-au efectuat lucrări vaste în domeniul termodinamicii şi al cineticii procesului de sinteză a amoniacului. O mare contribuţie la desăvîrşirea tehnologiei sintezei amoniacului au adus inginerii fabricilor de îngrăşăminte cu azot şi muncitorii inovatori din producţie. Pe baza acestor lucrări, s-a intensificat în mare măsură procesul tehnologic, creîndu-se noi tipuri de aparate. Sistemele sovietice de sinteză a amoniacului se caracterizează printr-o capacitate mare de producţie şi prin rentabilitate mare.

Crearea şi dezvoltarea procedeului de fabricare a amoniacului sintetic a avut o foarte mare influenţă asupra dezvoltării tehnologiei chimice. Sinteza amoniacului este un exemplu nou de interpretare şi rezolvare a problemelor de chimie tehnologică. Realizarea lui a fost posibilă numai pe baza unui studiu profund al teoriei procesului. În acest caz, pentru prima oară în istoria industriei chimice, s-a folosit în mod multilateral chimia

fizică în vederea creării unui nou proces tehnologic. La rîndul său, studierea procesului de sinteză a amoniacului a influențat foarte mult dezvoltarea unor capitole importante ale chimiei fizice: termodinamica și cinetica proceselor catalitice.

Studierea stării de echilibru a azotului, a hidrogenului și a amoniacului, a servit ca impuls pentru cercetarea proprietăților gazelor la presiuni înalte, în special a echilibrului chimic al sistemelor reale, conținînd gaze comprimate. O serie de teorii importante asupra reacțiilor eterogene catalitice a gazelor (despre centrele active pe suprafața catalizatorilor și despre neomogenitatea suprafețelor catalitice, despre acțiunea otrăvurilor, despre activatori etc.) au fost stabilite sau dezvoltate considerabil datorită, de asemenea, cercetării procesului de sinteză a amoniacului.

Este de observat, totuși, că studierea fizico-chimică a reacției, oricît de profundă ar fi, nu poate duce și nici nu a dus, în cazul respectiv, la construirea schemei tehnologice și la determinarea condițiilor optime ale procesului tehnologic. Se știe că, și după obținerea datelor fizico-chimice, a domnit părerea că realizarea sintezei amoniacului nu este, practic, posibilă. Era evident că reacția trebuie efectuată la presiuni înalte, de ordinul a sute de atmosfere și la o temperatură de minimum 500...600 °C. Dar și în condiții atît de grele, a intrat în reacție numai o parte mică din produsele inițiale (10—20%). Trebuiau rezolvate problemele privind realizarea procesului cu randamente bune, raportate la materie primă și la energie, cum și problema construirii aparatelor de reacție și aceea a obținerii unei înalte capacități de producție. Pentru rezolvarea acestor probleme a fost nevoie să se elaboreze noi principii tehnologice.

Noile concepții tehnologice, legate de fabricarea amoniacului, au jucat un rol imens și în dezvoltarea ulterioară a industriei chimice. Astfel, procese noi, ca sinteza alcoolului metilic și sinteza alcoolilor superiori, au luat naștere în întregime pe această bază. Hidrogenarea cărbunilor pentru obținerea combustibililor lichizi se bazează, de asemenea, în mare măsură, pe principiile stabilite în legătură cu elaborarea procedeelor de sinteză a amoniacului. Experiențele dobîndite, ca și generalizările în domeniul temperaturilor și presiunilor înalte și în domeniul reacțiilor catalitice eterogene în fază gazoasă, s-au dovedit extrem de utile pentru elaborarea metodelor moderne de prelucrare a țițeiului: cracarea catalitică, procesele de hidrogenare, polimerizare, ciclizare, alchilare, cu ajutorul cărora se obțin carburanții de aviație, butadiena, toluenul și alte produse petroliere.

2. PRINCIPIILE FIZICO-CHIMICE ALE PROCESULUI DE SINTEZĂ A AMONIACULUI

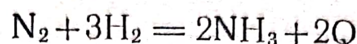
Starea de echilibru a reacției de sinteză a amoniacului

Se cunosc cîteva combinații ale azotului cu hidrogenul: *amoniacul* NH_3, *hidrazina* N_2H_4, *acidul azothidric* HN_3. Din elemente se poate obține direct amoniacul și hidrazina.

Totuși, în condițiile industriale ale sintezei amoniacului, nu se formează hidrazină. Sinteza amoniacului este o reacție simplă, care se desfășoară fără formare de produse secundare.

Hidrazina se formează cu participarea acelorași catalizatori, dar la temperaturi mult mai scăzute și la viteze mai mari ale curentului de amestec de azot și hidrogen.

Combinarea azotului atmosferic sub forma de amoniac are loc conform ecuației



$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3 + 2Q$$

în care Q este efectul termic al reacției în cal/mol NH_3 (v. pag. 333).

Primele încercări de sinteză a amoniacului datează de la sfîrșitul secolului al XVIII-lea. În decursul secolului al XIX-lea s-au efectuat numeroase cercetări în acest sens. S-a încercat realizarea acestei sinteze ca o reacție omogenă între gaze, folosind hidrogen în stare născîndă. Ulterior, s-au încercat și diferiți catalizatori. Toate aceste încercări nu au dus la rezultate pozitive și, mai mult, nu au dat nici un fel de indicații pentru cercetări ulterioare. Numai studierea reacției inverse — disocierea amoniacului — a arătat că, la 500 ... 780 °C și la presiunea atmosferică, amoniacul nu se descompune în întregime. Din punct de vedere al teoriei echilibrului chimic, s-a tras de aici concluzia că, în principiu, există posibilitatea realizării sintezei amoniacului. Pentru mărirea randamentului de amoniac, a fost necesar să se folosească o presiune înaltă, ceea ce a și realizat Le Chatelier, în anul 1901. Experiențele s-au terminat fără succes, deoarece s-a produs explozia aparatului de reacție.

În deceniul următor s-a determinat cantitativ starea de echilibru a reacției (Haber, Nernst). Cercetările s-au efectuat la presiuni relativ joase (sub 100 at). Măsurările ulterioare ale stării de echilibru la presiuni pînă la 1 000 at au arătat că, în cazul acesta, constanta de echilibru K^p, care pentru gazele ideale este funcție numai de temperatură, depinde esențial și de presiune.

În tabela 25 sînt redate valorile constantei de echilibru a reacției de sinteză a amoniacului la diferite temperaturi și presiuni, calculate după date experimentale. Din tabelă rezultă, de exemplu, că la 450 °C, ridicarea presiunii de la 10 la 1 000 at duce la creșterea valorilor lui K_p mai mult decît de trei ori.

În fig. 121 și în tabela 26 este indicată variația randamentului de amoniac, la starea de echilibru, în funcție de temperatură și de presiune, pentru un amestec de azot și hidrogen, de compoziție stoechiometrică (fără impurități). Deoarece pentru scopurile industriale reacția are loc cu viteza necesară la o temperatură de minimum 400 ... 500 °C, trebuie folosită o presiune de ordinul a sute de atmosfere, în scopul unei deplasări considerabile a echilibrului în direcția formării amoniacului.

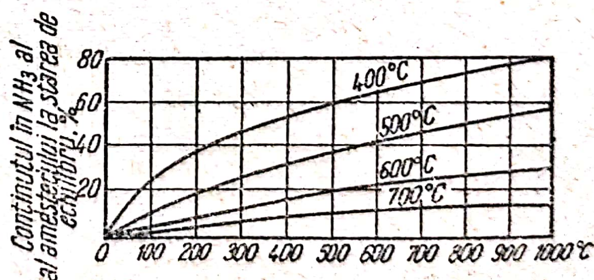


Fig. 121. Randamentul de amoniac, la starea de echilibru, în funcție de presiune, la diferite temperaturi

În cazul absenței datelor experimentale cu privire la starea de echilibru la presiuni înalte, se poate calcula constanta de echilibru cu metoda propusă în anul 1935 de către R. Newton. Folosind datele privitoare la compresibilitatea a 22 gaze, el a calculat pentru aceste gaze coeficienții

Tabela 25

Constantele de echilibru ale reacţiei de sinteză a amoniacului

Temperatura, °C	Constanta de echilibru $K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{0,5} \cdot p_{H_2}^{1,5}}$				
	10 at	100 at	300 at	600 at	1 000 at
400	0,0129	0,0137	0,0169	0,0275	0,0594
450	0,00659	0,00725	0,00884	0,01294	0,02328
500	0,00381	0,00402	0,00498	0,00651	0,00978

de activitate (mărimea adimensională $\gamma = \frac{f}{P}$ reprezentînd relaţia dintre volatilitate şi presiune). S-a văzut că pentru toate gazele, cu excepţia hidrogenului, a heliului şi a neonului, valorile obţinute concordau în mod satisfăcător cu valorile medii ale coeficienţilor de activitate la aceleaşi temperaturi şi presiuni reduse [1]).

Tabela 26

Conţinutul în amoniac al amestecului la starea de echilibru

Temperatura, °C	Conţinutul în amoniac, % de volum				
	10 at	100 at	300 at	600 at	1 000 at
400	3,85	25,12	47,00	65,20	79,82
500	1,21	10,61	26,44	42,15	57,47
600	0,49	4,52	13,77	23,10	31,43

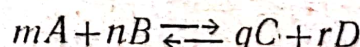
Pentru azot, de exemplu, s-a obţinut: în cazul $\vartheta = 1,14$ şi $\pi = 1,0$ valoarea $\gamma = 0,78$ (valoarea medie $\gamma = 0,77$); în cazul $\vartheta = 6,93$ şi $\pi = 21,0$, coeficientul de activitate $\gamma = 1,32$ (valoarea medie $\gamma = 1,33$).

Coeficientul de activitate se poate considera că este în funcţie numai de temperatură şi presiune şi că nu depinde de natura gazului. Pentru hidrogen, valoarea medie a coeficientului de activitate corespunde acestei condiţii, dacă în locul temperaturilor şi presiunilor reduse se ia raportul

$$\vartheta' = \frac{T}{T_{cr} + \gamma}; \quad \pi' = \frac{P}{P_{cr} + \gamma}$$

Valorile coeficienţilor de activitate în diferite intervale de temperaturi sînt reprezentate în fig. 122 A, 122 B şi 122 C.

Pentru ecuaţia reacţiei



$$mA + nB \rightleftarrows qC + rD$$

---

[1]) Temperatura redusă ϑ este egală cu cîtul împărţirii temperaturii absolute a gazului (în °K) la temperatura lui critică (în °K):

$$\vartheta = \frac{T}{T_{cr}}$$

In acelaşi mod se determină presiunea redusă:

$$\pi = \frac{P}{P_{cr}}$$

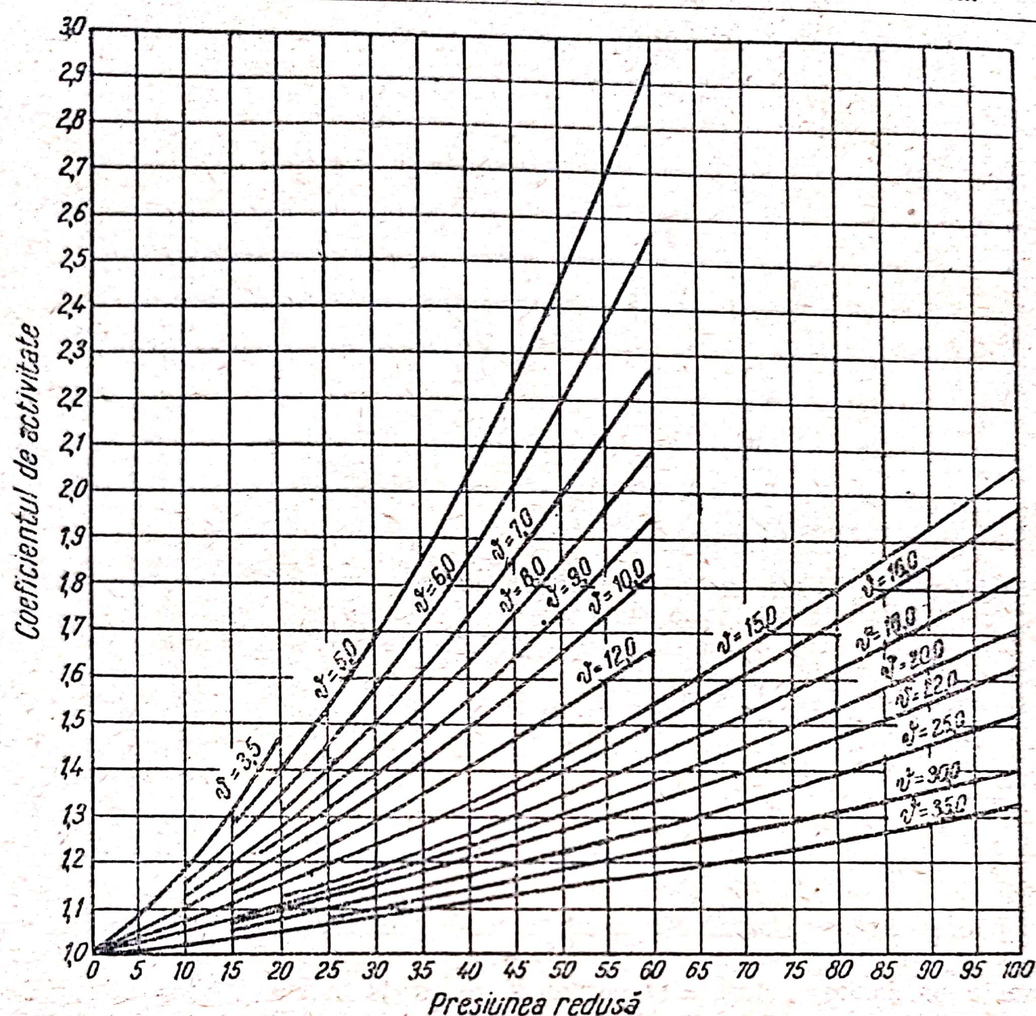


Fig. 122. A. Coeficienţii de activitate ai gazelor în domeniul temperaturilor înalte

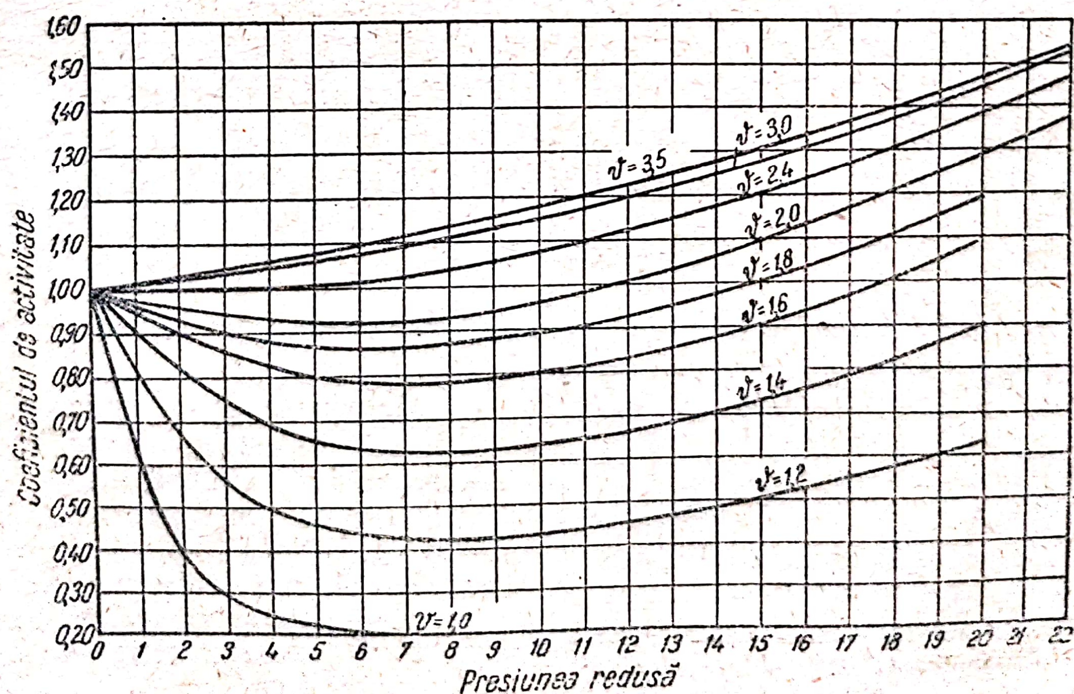


Fig. 122. B. Coeficienţii de activitate ai gazelor în domeniul temperaturilor medii

rezultă

$$K_p = \frac{p_C^q \, p_D^r}{p_A^m \, p_B^n}$$

în care:

p_A, p_B, p_C, p_D sînt presiunile parțiale ale substanțelor care reacționează în cazul stării de echilibru;

K_p este valoarea constantei de echilibru pentru un sistem real.

Se notează cu K_{p_0} valoarea constantei de echilibru pentru un sistem ideal (practic, la presiunea atmosferică). Ea poate fi calculată, dacă în ecuația izotermei se înlocuiește presiunea parțială cu volatilitatea, sau, ceea ce este același lucru, cu produsul $P\gamma$:

$$K_{p_0} = \frac{(p_C \gamma_C)^q \, (p_D \gamma_D)^r}{(p_A \gamma_A)^m \, (p_B \gamma_B)^n}.$$

Ultima expresie se reprezintă astfel:

$$K_{p_0} = K_p K_\gamma,$$

în care

$$K_\gamma = \frac{\gamma_C^q \gamma_D^r}{\gamma_A^m \gamma_B^n}$$

Mai jos se calculează constanta de echilibru K_p pentru reacția de sinteză a amoniacului la 300 at și 450 °C.

Valorile presiunilor reduse sînt pentru hidrogen 14,4, pentru azot 8,94 și pentru amoniac 2,69. Valorile temperaturilor reduse sînt: pentru hidrogen 17,53, pentru azot 5,73 și pentru amoniac 1,78. Valorile corespunzătoare ale coeficienților de activitate sînt: $\gamma_{H_2} = 1{,}09$; $\gamma_{N_2} = 1{,}14$ și $\gamma_{NH_3} = 0{,}91$. De aici

$$K_\gamma = \frac{\gamma_{NH_3}}{(\gamma_{N_2})^{\frac{1}{2}} \, (\gamma_{H_2})^{\frac{3}{2}}} = 0{,}750.$$

La 1 at și 450 °C, valoarea constantei de echilibru este $K_{p_0} = 0{,}00664$. De aici

$$K_p = \frac{K_{p_0}}{K_\gamma} = 0{,}008\,85.$$

Valoarea la starea de echilibru, calculată după măsurări experimentale, este $K_p = 0{,}008\,84$.

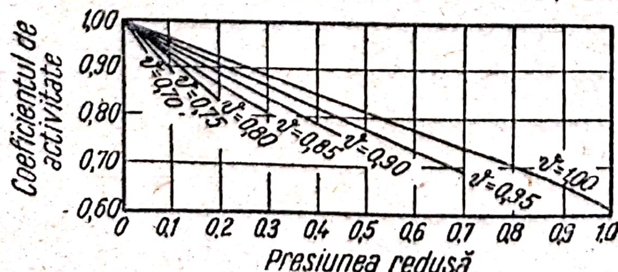


Fig. 122. C. Coeficienții de activitate ai gazelor la temperaturi sub cele critice

Metoda se poate aplica pentru calculul stării de echilibru a reacției de sinteză a amoniacului pînă la presiunea de 600 at. Pentru presiuni mai înalte, diferența dintre valorile constantei de echilibru calculate și cele experimentale devine excesiv de mare.

Efectul termic al reacției de sinteză a amoniacului depinde, de asemenea, de temperatură și de presiune. El poate fi calculat cu ecuația:

$$Q = 9\,157{,}1 + \left(0{,}545 + \frac{840{,}6}{T} + \frac{459\,734\,000}{T^3}\right)P +$$
$$+ 5{,}347T + 2{,}525 \cdot 10^{-4}\,T^2 - 1{,}692 \cdot 10^{-6}\,T^3$$

în care:

T este temperatura absolută;
P — presiunea în ata.

Mai jos se redau valorile efectului termic, calculate cu această ecuație, pentru diferite presiuni, la 500 °C:

Presiunea, ata	1	100	300	600	1 000
Q, cal	11 990 (la 0 °C 10630)	12 430	13 320	14 660	16 440

Viteza reacției de sinteză a amoniacului

Sinteza amoniacului din azot în stare gazoasă și din hidrogen gazos decurge cu o viteză care poate fi măsurată numai în cazul participării unor catalizatori solizi, cu alte cuvinte, este vorba de o reacție catalitică eterogenă, care are loc între gaze.

Catalizatorii. Pentru reacția de sinteză a amoniacului se pot utiliza drept catalizatori: fierul platina, osmiul, manganul, wolframul, uraniul, rodiul și alte metale, ai căror atomi se caracterizează prin cel de al doilea strat electronic exterior, care este necomplet. O activitate deosebit de înaltă s-a observat, în cercetările de laborator, la uraniu și osmiu. Condițiile de folosire a catalizatorului în laborator, față de cele din industrie, în care se prelucrează sute de mii și milioane de metri cubi de gaze pe zi, sînt diferite. Au fost necesare eforturi mari pentru găsirea catalizatorilor care să corespundă condițiilor industriale.

Catalizatorul industrial trebuie să fie activ la temperaturi relativ joase, în legătură cu dependența, examinată mai sus, dintre starea de echilibru a reacției și temperatură. Activitatea catalizatorului trebuie să se mențină la un nivel constant și suficient de înalt, într-un interval de timp îndelungat. Prezența în gaze a unor otrăvuri, a căror îndepărtare completă reprezintă un proces complicat și costisitor, nu trebuie să exercite o influență mare asupra activității catalizatorului. În sfîrșit, catalizatorul trebuie să fie ieftin. Acestor cerințe nu le corespund, de exemplu, osmiul, platina, uraniul, fierul; primele două metale sînt catalizatori activi și stabili, însă scumpi; uraniul este un catalizator activ, dar este ușor otrăvit de vaporii de apă; fierul metalic redus este activ și ieftin, dar nu este un catalizator stabil.

La căutarea unui catalizator care să corespundă cît mai bine cerințelor industriale, au fost încercate mii de materiale diferite — aproape toate metalele, atît singure, cît și combinate cîte două și trei, în diferite proporții. S-a observat încă mai de mult că acei catalizatori care sînt formați din mai multe substanțe sînt, adeseori, mult mai activi decît fiecare component în parte. Experiența a arătat că această regulă se aplică și la sinteza amoniacului cu catalizatori de fier; catalizatorii pentru sinteza amoniacului, obținuți prin reducerea fierului din minereuri din diferite zăcăminte, se deosebesc prin activitatea lor, avînd uneori o activitate de două-trei ori mai mare, la *aproape* aceeași compoziție chimică. Aceste observații au stat la baza cercetărilor ulterioare. S-a dovedit că un catalizator care corespunde cerințelor enumerate mai sus este fierul metalic la

care se adaugă cantități foarte mici de oxizi de aluminiu și de potasiu. Un astfel de catalizator este mai activ decît fierul pur și își păstrează activitatea timp de mai multe luni, în condițiile de lucru cu gaze industriale.

Au fost descrise numeroase procedee de preparare a catalizatorilor de fier activați cu adaosuri. După unul din procedee, fierul, împreună cu adaosurile, se topește și se oxidează într-un curent de oxigen. După alt procedeu, minereul concentrat de fier, împreună cu adaosurile, se topește într-un cuptor electric. În toate cazurile, masa obținută se fărîmițează, se cerne și materialul, sub formă de granule, se încarcă în aparatul de sinteză, în care este redus de către hidrogenul din amestecul de azot și hidrogen. Condiția cea mai importantă pentru obținerea unui catalizator activ o constituie calitatea materiei prime (fierul sau minereul de fier) ea trebuind să conțină cît mai puține impurități care îi reduc activitatea.

Pentru fiecare catalizator este caracteristic un anumit regim termic optim. Catalizatorii preparați din fier sau din minereu de fier dau posibilitatea ca procesul să se conducă la temperatura de minimum 450 și de maximum 600 °C. Catalizatorii de fier activați, obținuți prin descompunerea cianurilor complexe, de exemplu a ferocianurii de potasiu și amoniu, se deosebesc foarte mult de cei mai sus. Acești catalizatori sînt activi și la 400 °C și chiar la temperaturi mai joase.

Mărirea activității catalizatorilor este un mijloc eficace de ridicare a capacității de producție a aparatului. Mulțumită perfecționării metodelor de preparare a catalizatorilor, s-a reușit să se ridice mult capacitatea de producție a coloanelor de sinteză.

La presiuni foarte înalte, echilibrul se deplasează atît de mult în sensul formării amoniacului, încît este posibil să se ridice temperatura pînă la 800 . . . 900 °C, cînd (la presiunea de 5 000 at) reacția are loc fără prezența de catalizatori introduși special în aparat. În aceste condiții, după cît se pare, este suficientă activitatea catalitică a pereților aparatului de reacție; în aparatul de laborator, în absența catalizatorilor, reacția a decurs cu o viteză mare și s-a atins un grad înalt de transformare a amestecului inițial.

Otrăvurile catalizatorilor. O mare influență asupra vitezei de sinteză o au unele impurități conținute în gaz și care reprezintă *otrăvuri* pentru catalizator. Hidrogenul sulfurat și alți compuși cu sulf otrăvesc ireversibil catalizatorii de fier utilizați la sinteza amoniacului. De aceea, gazul trebuie purificat *complet* de compușii cu sulf. Oxigenul și compușii cu oxigen, oxidul de carbon și apa, otrăvesc reversibil acești catalizatori.

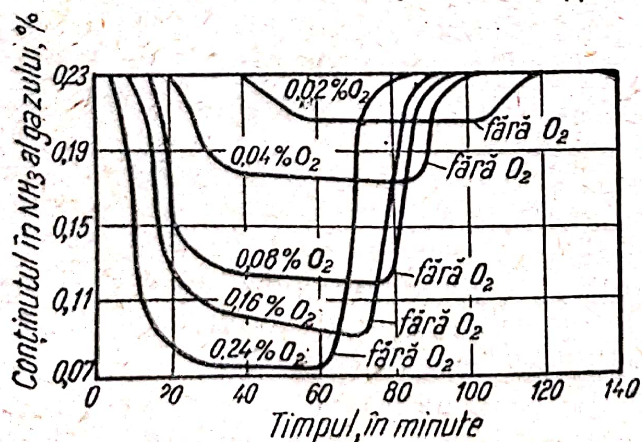


Fig. 123. Influența oxigenului asupra activității catalizatorului, la sinteza amoniacului

În fig. 123 este reprezentat modul în care variază activitatea catalizatorului, în funcție de conținutul în oxigen al amestecului inițial. În absența oxigenului, conținutul în amoniac al amestecului gazos a fost de 0,23% (catalizatorul a fost încercat la presiunea atmosferică). La adău-

garea de oxigen, randamentul de amoniac scade. Cu cît este mai mare conținutul în oxigen al amestecului, cu atît mai repede începe scăderea randamentului și cu atît mai mic este gradul de transformare. Dacă se oprește introducerea oxigenului, activitatea catalizatorului crește repede și atinge nivelul inițial.

Influența vaporilor de apă asupra activității catalizatorului poate fi caracterizată prin următoarele date, obținute la presiunea de 800 at, la temperatura de 500 °C și la viteza volumetrică [1]) de 30 000 h^{-1}:

Conținutul în vapori de apă al amestecului gazos, %	0	0,01	0,02	0,05
Conținutul în amoniac al gazului, %	31	28,5	27,5	22,5

Indiferent de reversibilitatea otrăvirii, este evidentă necesitatea purificării minuțioase a amestecului de azot și hidrogen, pentru îndepărtarea oxigenului și a compușilor săi, deoarece, în cazul micșorării conținutului lor în amestec, capacitatea de producție a aparatului crește.

Treptele reacției de sinteză a amoniacului. Oricare reacție între substanțe gazoase, care are loc la suprafața unui catalizator, poate fi împărțită în cinci trepte succesive: 1) deplasarea substanțelor gazoase, care reacționează, spre suprafața catalizatorului; 2) adsorbția lor; 3) reacția pe suprafață; 4) desorbția produselor de reacție, de pe suprafață și 5) deplasarea produselor gazoase, de pe suprafață, în masa fazei gazoase. In cazul reacțiilor catalitice eterogene între gaze, adsorbția se caracterizează, în majoritatea cazurilor, printr-o energie de activare relativ mare și este însoțită de degajarea unei cantități mari de căldură (de la 10 pînă la 100 kcal pentru 1 mol de gaz adsorbit). O astfel de adsorbție se numește activată.

Viteza uneia din treptele enumerate poate fi considerabil mai mică decît vitezele celorlalte trepte și, atunci, această treaptă determină viteza întregului proces. Care anume dintre trepte va fi mai lentă, depinde de proprietățile sistemului și de valorile parametrilor exteriori. Uneori, viteza procesului catalitic este determinată de treapta deplasării substanțelor gazoase spre suprafață și a produselor de reacție, de la suprafața catalizatorului. De exemplu, dacă amestecul de gaze trece cu o viteză mică printr-un strat de catalizator, deplasarea substanțelor spre suprafața catalizatorului are loc încet și poate limita viteza întregului proces; reacția se va caracteriza printr-o valoare mică a energiei de activare și printr-o creștere foarte mică a vitezei de reacție, la ridicarea temperaturii. Mult mai des, viteza procesului este limitată de către viteza de adsorbție, de desorbție sau de reacție pe suprafață.

Treptele sintezei catalitice a amoniacului sînt, probabil, următoarele. Azotul și hidrogenul difuzează, din masa fazei gazoase, spre suprafața catalizatorului, unde are loc adsorbția activată a ambelor gaze. După aceea, azotul adsorbit intră în reacție cu hidrogenul adsorbit sau în stare gazoasă, cînd se formează succesiv imidă NH, amidă NH_2 și amoniac NH_3. Ultimul se desoarbe de pe suprafață și intră în volumul fazei gazoase.

Pentru rezolvarea problemelor cu privire la treapta care limitează viteza procesului în intervalul de condiții date și a actelor elementare din care este alcătuită reacția, se utilizează diferite metode, de exemplu: cercetarea adsorbției și desorbției reactanților pe suprafețele catalitice, studierea schimbului izotop, măsurarea vitezei de reacție. Numeroase lucrări au fost consacrate studierii comparative a vitezei de adsorbție a azotului și a procesului de sinteză a amoniacului.

S-a constatat că, pe catalizatorii de fier activați, viteza de adsorbție a azotului se apropie, prin ordinul mărimii, de viteza sintezei catalitice a amoniacului. După aceste date s-a calculat căldura de adsorbție Q_{ad} și energia de activare a adsorbției azotului E_{ad}. Valorea găsită E_{ad} concordă cu cea calculată cu formula

$$E_{ad} = E_{des} - Q_{ad}$$

în care E_{des} este energia de activare a desorbției azotului, determinată pe cale separată.

---

[1]) Viteza volumetrică este volumul gazului la ieșirea din aparat (redus la condiții normale), raportat la unitatea de volum a catalizatorului. Viteza volumetrică se exprimă în $m^3/m^3 \cdot h$ sau în h^{-1}.

Studierea schimbului izotop al hidrogenului din amoniac cu deuteriul, a arătat că această reacţie decurge, pe un catalizator de fier folosit pentru sinteza amoniacului, chiar la temperatura obişnuită. Probabil că ea include treptele de absorbţie activată a moleculelor de deuteriu, disocierea lor, reacţia produselor de disociere adsorbite cu amoniacul şi desorbţia produselor de substituţie formate.

Din faptul că disocierea hidrogenului decurge deja la temperatura obişnuită, se poate trage concluzia că aceasta nu poate fi o treaptă care să limiteze viteza procesului de sinteză a amoniacului.

Lucrările vaste, executate în domeniul cercetării vitezei de sinteză şi de descompunere a amoniacului, pun la dispoziţia chimiei teoretice un material bogat, deşi cea mai mare parte din ele au fost consacrate studierii unor catalizatori eficace pentru sinteza industrială şi pentru determinarea condiţiilor optime de folosire a acestora.

Ecuaţia vitezei de reacţie a sintezei amoniacului. S-a constatat că viteza de descompunere a amoniacului pe un catalizator de fier urmează cu destulă precizie ecuaţia

$$-\frac{dp_{NH_3}}{d\tau}=k\frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{1,5}}$$

Acestei relaţii i se dă o explicaţie teoretică. Ecuaţia poate fi dedusă, admiţînd că adsorbţia amoniacului şi disocierea lui pe suprafaţă decurg mult mai repede decît desorbţia azotului, care determina viteza observată a procesului. De aceea, azotul adsorbit se găseşte în stare de echilibru cu amoniacul şi cu hidrogenul în fază gazoasă. La deducerea ecuaţiei vitezei, s-au admis, suplimentar, unele ipoteze (gazele sînt ideale etc.).

Savanţii sovietici (I. P. Sidorov, M. I. Temkin etc.) au efectuat cercetări vaste în domeniul cineticii sintezei amoniacului. S-a propus următoarea ecuaţie pentru viteza acestei reacţii:

$$v=k_1p_{N_2}\left(\frac{p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2}\right)^{\alpha}-k_2\left(\frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3}\right)^{1-\alpha}$$

în care:

k_1 este constanta vitezei de sinteză;
k_2 — constanta vitezei de descompunere a amoniacului;
p — presiunea parţială;
α — coeficient constant.

Această ecuaţie poate fi folosită atunci cînd sistemul se află într-o stare nu prea depărtată de starea de echilibru. In cazul unui conţinut în amoniac, cu mult mai scăzut decît cel de echilibru, sinteza amoniacului are loc cu o viteză proporţională cu presiunea azotului, conform unei ecuaţii de gradul întîi. Schimbarea ordinului reacţiei este condiţionată de schimbarea gradului de acoperire a suprafeţei cu azotul adsorbit.

La deducerea ecuaţiei, gazele au fost considerate ideale; la presiuni înalte, în ecuaţia vitezei de reacţie, în locul presiunilor parţiale ale gazelor intră volatilitatea lor.

Măsurarea vitezei sintezei amoniacului pe catalizatori de fier, de molibden şi de wolfram şi a vitezei de descompunere a amoniacului pe catalizatori de fier şi de cupru, a arătat că viteza de sinteză pe catalizatori *diferiţi* se supune ecuaţiei de mai sus, cu valoarea α =0,5. Această denotă că mecanismul de reacţie este comun, pe catalizatori diferiţi. Aşadar, măsurarea cinetică a proceselor globale confirmă faptul că adsorbţia azotului şi desorbţia lui sînt trepte limitative ale sintezei şi ale descompunerii amoniacului.

La deducerea acestor ecuaţii nu s-a ţinut seama de influenţa difuziunii gazelor asupra vitezei procesului, adică s-a admis că viteza reacţiei chimice întrece foarte mult viteza de deplasare a moleculelor de substanţe, care reacţionează. Acest lucru este just numai în anumite condiţii. Cu mărirea dimensiunilor granulelor de catalizator, viteza de deplasare a gazelor în adîncul porilor catalizatorului se micşorează şi, din această cauză, influenţa vitezei de difuziune asupra vitezei procesului se măreşte.

Rezultate similare se obţin la ridicarea temperaturii (deoarece viteza reacţiei chimice creşte mult mai repede decît viteza de deplasare), cum şi la ridicarea presiunii. Cercetările au arătat că, de exemplu, la o mărime peste 4 mm a granulelor, la temperaturi de peste 400 °C şi la presiunea atmosferică, influenţa difuziunii devine vizibilă.

În fig. 124 și în tabelele 27 și 28 sînt indicate rezultatele cercetării vitezei de sinteză a amoniacului la presiune înaltă, în condiții izoterme. Experiențele au fost efectuate cu un amestec pur de azot și hidrogen, cu compoziția stoechiometrică, la presiunea de 300 at, temperatura de 425 ... 525 °C (cu intervale de 25 °C) și la diferite viteze volumetrice, cu un catalizator de fier (activat cu oxid de aluminiu și cu oxid de potasiu), obținut prin metoda topirii în oxigen.

Cum rezultă din tabela 28, la o aceeași temperatură și la viteze volumetrice diferite, valorile constantei de viteză a reacției se apropie între ele. Din fig. 125 rezultă că variația constantei de viteză în funcție de temperatură se supune legii lui Arrhenius. Energia aparentă de activare, calculată din înclinarea dreptei, pentru catalizatorul cercetat reprezintă 42 000 cal/mol.

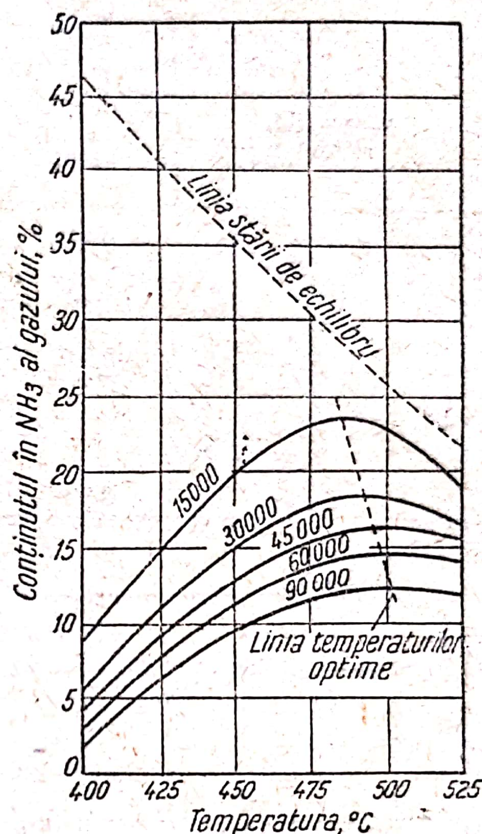


Fig. 124. Randamentul de amoniac, în funcție de temperatura de sinteză și de viteza volumetrică (curbele corespund unor valori diferite ale vitezei volumetrice în $m^3N/m^3 \cdot h$)

Conținutul în amoniac al amestecului gazos care se obține prin sinteză în condiții industriale, poate fi calculat cu ajutorul ecuației aproximative:

$$\frac{k}{wP^{0,5}} = -0{,}5\,(1+x)\,(1-x)^4 \ln\left[1 - \frac{x^2(1-x_m)^4}{x_m^2(1-x)^4}\right]$$

în care

- k este constanta vitezei de reacție;
- P — presiunea, în at;
- w — viteza volumetrică, la ieșirea din stratul de catalizator;
- x — fracțiunea molară de amoniac a amestecului, la ieșirea din stratul de catalizator;
- x_m — fracțiunea molară de amoniac a amestecului, la starea de echilibru.

Tabela 27

Variația conținutului în NH_3 al amestecului gazos, în funcție de temperatură și de viteza volumetrică (la 300 at)

Viteza volumetrică $m^3N/m^3 \cdot h$	Conținutul în NH_3 al amestecului gazos, % de volum				
	425°C	450°C	475°C	500°C	525°C
15 000	14,5	19,6	21,6	23,0	19,3
30 000	11,7	14,6	17,7	18,2	16,7
45 000	9,4	12,7	15,2	16,5	15,7
60 000	8,0	11,2	13,3	14,6	14,6
90 000	6,9	10,2	10,5	11,4	12,3
150 000	—	—	—	9,7	—

Tabela 28

Variația constantei de viteză a reacției de sinteză a amoniacului, în funcție de temperatură (la 300 at)

Viteza volumetrică, $m^3N/m^3 \cdot h$	Constanta vitezei reacției $k \cdot 10^{-4}$				
	425°C	450°C	475°C	500°C	525°C
15 000	0,306	0,84	1,96	5,14	—
30 000	0,320	0,95	2,32	4,91	—
45 000	—	0,945	2,35	5,72	11,07
60 000	—	0,925	2,49	5,72	12,26
90 000	0,310	1,03	2,24	4,96	11,53
150 000	0,35	—	—	5,70	—
	Valoarea medie $k \cdot 10^{-4}$				
	0,32	0,94	2,27	5,34	11,8

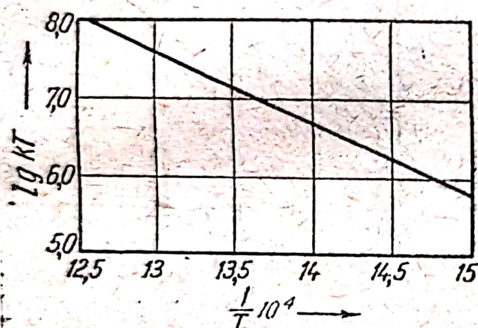


Fig. 125. Variația constantei de viteză a reacției de sinteză a amoniacului, în funcție de temperatură

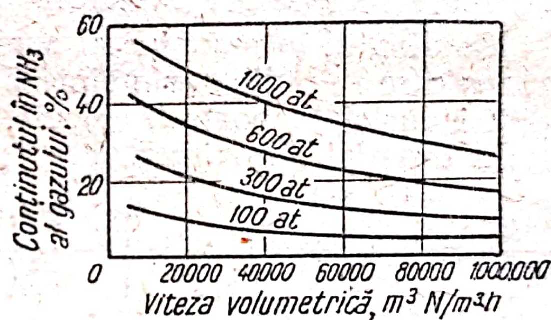


Fig. 126. Randamentul de amoniac, în funcție de viteza volumetrică, la diferite presiuni

Condițiile optime ale sintezei amoniacului

Conținutul în amoniac al gazului scade cu mărirea vitezei volumetrice, adică, cu micșorarea duratei de contact [1]); caracteristica cantitativă a aces-

---

[1]) Durata de contact a gazului cu catalizatorul sau timpul de contact (τ) este raportul dintre volumul liber al unui metru cub de zonă de contact și viteza volumetrică, în condițiile de cataliză:

$$\tau = \frac{\alpha}{w} \cdot 3\,600 = \frac{\alpha \cdot 273 \cdot P}{w_0 \cdot T} \cdot 3\,600$$

în care:

α este volumul liber al zonei de contact;
P — presiunea, în at;
T — temperatura absolută la care are loc procesul;
w — viteza volumetrică, în condițiile de contact;
w_0 — viteza volumetrică, adusă la condiții normale.

In cazul unor calcule exacte, este necesar să se țină seamă de abaterile gazelor de la starea ideală.

tei relații, la presiunea de 300 at și la temperaturi diferite, este redată în tabela 27. În fig. 126 sînt reprezentate rezultatele unor cercetări de laborator asupra catalizatorului de fier activat, la 475 °C și la presiuni diferite (de la 100 pînă la 1 000 at) și la viteze volumetrice de la 5 000 pînă la 100 000 $m^3 N/m^3 \cdot h$. Cu creșterea vitezei volumetrice, viteza medie a reacției se mărește, deoarece compoziția amestecului gazos, la ieșirea din stratul de catalizator, se deosebește din ce în ce mai mult de compoziția amestecului la starea de echilibru. De exemplu, la 475 °C și la 300 at și la o viteză volumetrică de 10 000 $m^3N/m^3 \cdot h$, conținutul în amoniac este de circa 25%; la dublarea vitezei volumetrice, el scade la 21,5%, iar la mărirea de patru ori a vitezei volumetrice, conținutul în amoniac scade la 16,2%.

Influența temperaturii asupra vitezei procesului este redată în fig. 124 și în tabela 28. În fig. 124, randamentul de amoniac, la starea de echilibru, este comparat cu randamentele, obținute în aceleași condiții, la viteze volumetrice de la 15 000 pînă la 90 000, la presiunea de 300 at și la o compoziție stoechiometrică a amestecului inițial care nu conține impurități. În cazul dat, vitezele volumetrice sînt atît de mari, încît, la temperaturi scăzute, compoziția amestecului, după reacție, este foarte depărtată de aceea a stării de echilibru. Cum se vede din aceste date, la ridicarea temperaturii, conținutul în amoniac crește pînă la o temperatură oarecare, la care atinge un maxim; prin ridicarea ulterioară a temperaturii, ca urmare a creșterii mai rapide a vitezei reacției inverse, conținutul în amoniac scade. Astfel, pentru o anumită durată de contact, există o temperatură optimă de cataliză, la care viteza de sinteză este maximă. Această *temperatură optimă* scade la creșterea duratei de contact, adică pe măsura desfășurării reacției. Unind maximele de pe curbele variației randamentului de amoniac în funcție de temperatură, la diferite durate de contact, se obține curba temperaturilor optime (v. fig. 124). Capacitatea maximă de producție a aparatului se realizează menținînd temperatura optimă în stratul de catalizator, pe toată înălțimea lui, în concordanță cu curba temperaturilor optime. Aceasta este o regulă comună pentru toate reacțiile exotermice reversibile.

La ridicarea presiunii se mărește randamentul de echilibru al amoniacului și crește viteza de reacție (v. fig. 127). Viteza de reacție crește, de asemenea, la micșorarea dimensiunii granulelor de catalizator.

Cunoscînd relația dintre gradul de transformare al amestecului inițial și viteza volumetrică, temperatura, presiunea și dimensiunile granulelor de catalizator, se pot determina condițiile necesare pentru atingerea unei capacități mari de producție a catalizatorului[1]).

Capacitatea de producție a catalizatorului, pentru o anumită compoziție a amestecului gazos, se poate calcula cu ajutorul formulei:

$$G = 0{,}7708 a w_0$$

în care:

0,7708 este greutatea a 1 m^3N de amoniac, în kg;
a — fracțiunea molară de amoniac, care se formează la trecerea gazului prin aparat;
w_0 — viteza volumetrică, la ieșirea din aparatul de contact.

---

[1]) *Capacitatea de producție* a catalizatorului (G) reprezintă greutatea produsului obținut în timp de o oră, pe un m^3 de catalizator. Capacitatea de producție a catalizatorului se exprimă în kg /$m^3 \cdot h$.

La o anumită viteză volumetrică, capacitatea de producție a catalizatorului este direct proporțională cu conținutul în amoniac, adică atinge maximul la temperatura optimă de regim, și crește cu ridicarea presiunii.

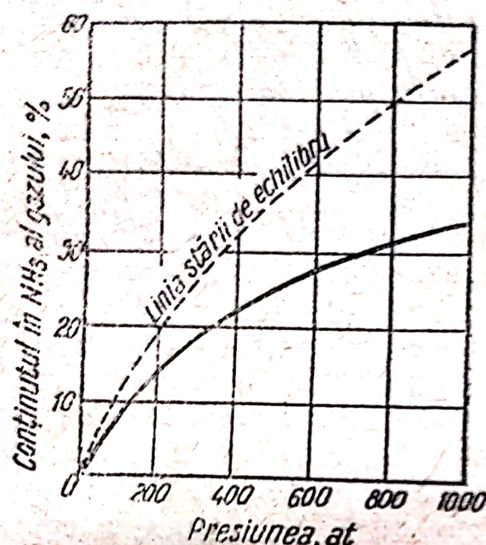


Fig. 127. Randamentul de amoniac, în funcție de presiune, la o viteză volumetrică de 30 000 (amestec inițial pur, compoziție stoechiometrică, temperatura 500 °C)

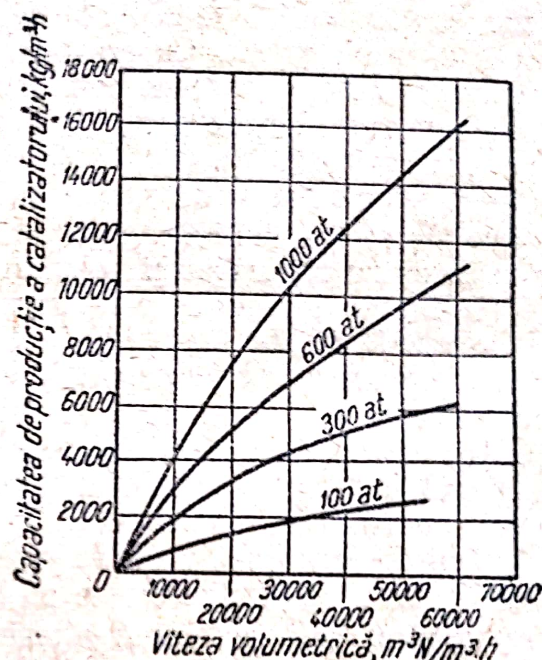


Fig. 128. Capacitatea de producție a catalizatorului, în funcție de viteza volumetrică a gazului

Variația capacității de producție a catalizatorului, în funcție de viteza volumetrică, este reprezentată în fig. 128. La creșterea vitezei volumetrice, crește și capacitatea de producție a catalizatorului, deoarece, așa cum s-a spus, conținutul în amoniac scade mai încet decît crește viteza volumetrică și, prin urmare, cu creșterea lui w crește, la rîndul rău, și produsul aw.

Pentru catalizatorii de o anumită compoziție, la presiunea de 300 at și în condiții de laborator, s-a obținut următoarea variație a capacității de producție în funcție de viteza volumetrică:

Viteza volumetrică, $m^3N/m^3 \cdot h$	10 000	20 000	30 000	40 000	50 000	60 000
Capacitatea de producție a catalizatorului, $kg/m^5 \cdot h$	1 950	3 340	4 280	5 040	5 640	6 250

De aici se poate trage concluzia: pentru creșterea capacității de producție a catalizatorului, trebuie mărită viteza volumetrică, ceea ce duce la scăderea conținutului în amoniac al gazului catalizat. Acest lucru este posibil numai cu condiția ca amestecul de azot și hidrogen neutilizat să fie din nou trimes în coloana de sinteză.

La alegerea vitezei volumetrice se ține seamă nu numai de necesitatea unei mai bune folosiri a catalizatorului, ci și de influența modificării vitezei volumetrice asupra capacității de producție a celorlalte aparate (care alcătuiesc instalația de sinteză a amoniacului), cum și asupra consumului de energie necesară pentru transportul gazului și pentru încălzirea și răcirea amestecurilor gazoase.

Cu creşterea vitezei volumetrice se măreşte şi volumul gazului care trece prin aparatura de sinteză (calculat pentru 1 t de amoniac obţinut). De exemplu, conform datelor menţionate mai sus, pentru obţinerea a 1 t de amoniac la viteze volumetrice diferite, trebuie să se treacă prin aparat următoarele cantităţi de gaze:

Viteza volumetrică, $m^3N/m^3 \cdot h$ . . .	10 000	20 000	40 000
Cantitatea de gaze, m^3	5 130	6 000	7 950

În cazul unei viteze liniare invariabile a gazului prin conducte, răcitoare şi prin alte aparate, dimensiunile lor trebuie mărite în mod corespunzător.

Consumul de energie pentru transportul gazului prin aparatura de reacţie este proporţional cu viteza volumetrică şi nu cu capacitatea de producţie a catalizatorului. Prin urmare, la creşterea vitezei volumetrice creşte şi consumul de energie pentru transport, necesar producţiei unităţii de produs (1 t de amoniac).

Separarea amoniacului din amestecul gazos se efectuează, de obicei, prin condensarea lui. Deoarece la mărirea vitezei volumetrice se micşorează presiunea parţială a amoniacului, pentru a condensa amoniacul gazul trebuie răcit la temperatură mai joasă.

Cantitatea de căldură care se degajă în cursul reacţiei, în unitatea de timp, pe unitatea de volum de catalizator, este proporţională cu capacitatea de producţie a acestuia. De aceea, la mărirea vitezei volumetrice, cantitatea de căldură care revine la 1 m^3 de gaz se micşorează. Din datele menţionate mai sus, pentru presiunea de 300 at, considerînd căldura de formare a amoniacului de 745 kcal/kg, rezultă că la 1 m^3 de gaz se degajă (în funcţie de viteza volumetrică) următoarele cantităţi de căldură:

Viteza volumetrică, $m^3N/m^3 \cdot h$ . . .	10 000	20 000	40 000
Cantitatea de căldură, kcal	145,2	124,5	94

Pentru ca procesul să se desfăşoare autotermic, adică fără introducere de căldură de la o sursă exterioară, căldura de reacţie Q_r trebuie să compenseze pierderile termice ale aparatului Q_{pierd}, la care se adaugă diferenţa dintre cantitatea de căldură antrenată de gazele evacuate din aparat (Q_{ev}) şi aceea care se introduce cu gazele care intră în aparat (Q_{intr}) adică:

$$Q_r = Q_{pierd} + (Q_{ev} - Q_{intr}).$$

La o anumită temperatură a gazului la ieşirea din aparat, cantitatea de căldură antrenată de gaze creşte direct proporţional cu viteza volumetrică.

Alegerea vitezei volumetrice în fiecare caz în parte poate fi făcută numai pe baza unei analize variate a procesului. Creşterea capacităţii de producţie, prin sporirea vitezei volumetrice, este limitată, în primul rînd, de necesitatea conducerii procesului fără consum de căldură din afară.

La început, la producerea amoniacului sintetic s-a lucrat cu viteze volumetrice mici (5 000—10 000); acum s-a trecut la viteze de 30 000—60 000 $m^3N/m^3 \cdot h$.

Pentru realizarea unei capacități de producție mai mare, este necesar ca procesul să se execute la presiuni înalte, la temperatura optimă de regim pentru catalizatorul respectiv, la viteze volumetrice mari și cu un gaz pe cît posibil mai pur.

3. SCHEMA PRINCIPIALĂ DE FABRICARE A AMONIACULUI SINTETIC

Din cele precedente rezultă clar că, pentru realizarea unei capacități de producție mare a aparatului, procesul de sinteză a amoniacului trebuie condus fără să se tindă la obținerea de randamente de echilibru. Dimpotrivă, gazul trebuie trecut cu o astfel de viteză volumetrică, încît amestecul gazos evacuat din aparat să fie departe de a avea starea de echilibru și conținutul lui în amoniac să fie mic. De aceea, este necesară separarea amoniacului din gaz, iar amestecul de azot și hidrogen să fie trimis din nou la sinteză, ceea ce se poate realiza prin două metode. Se poate lega în serie un șir de agregate pentru sinteza amoniacului, trecînd gazul prin toate agregatele (*schema în circuit deschis*). Fiecare agregat constă dintr-o coloană de sinteză, un răcitor pentru răcirea și condensarea amoniacului și un separator de gaz, pentru separarea gazului și a amoniacului lichid. Procesul se poate efectua și într-un singur agregat, reintorcînd amestecul de azot și hidrogen în coloana de sinteză, după separarea amoniacului și adăugarea cantității corespunzătoare de amestec proaspăt. Un asemenea *proces ciclic*, datorită avantajelor sale, cum ar fi, înainte de toate, volumul mic și simplitatea reglării, se folosește actualmente aproape în toate instalațiile

Prima treaptă a procesului constă în comprimarea *amestecului de azot și hidrogen,* la presiunea la care se realizează procesul de sinteză a amoniacului. În prezent, la fabricarea amoniacului sintetic se folosesc presiuni de la 100 pînă la 1 000 at. Consumul de energie pentru comprimarea amestecului crește foarte puțin cu ridicarea presiunii, deoarece lucrul mecanic de compresiune este, aproximativ, proporțional cu logaritmul raportului presiunilor. Dacă la 1 t de amoniac se consumă 3 000 m³ de amestec, consumul de energie pentru comprimarea gazului, de la 1 ata pînă la presiunea la care se face sinteza, reprezintă, conform calculului:

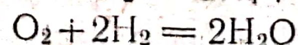
Presiunea, at	100	200	1 000
Consumul de energie, kWh	607	704	976

După compresor, gazul comprimat trece printr-un filtru, în care este purificat de ulei.

Într-o serie de procedee de sinteză a amoniacului, a doua treaptă a procesului constă în *purificarea suplimentară a amestecului de azot și hidrogen* de: oxid de carbon, oxigen și vapori de apă. Amestecul obținut prin procedeele descrise mai sus conține aceste impurități în cantități egale cu miimi sau sutimi dintr-un procent. Purificarea suplimentară se face printr-un procedeu catalitic. Ea se realizează prin diferite procedee, de exemplu prin hidrogenare:



$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$$



$$O_2 + 2H_2 = 2H_2O$$

Aceste reacții au loc la presiune înaltă și la temperatura de 300 . . . 350 °C, în prezența unui catalizator special de hidrogenare. În cazul răcirii ulte-

rioare a gazului, cea mai mare parte din vaporii de apă, formaţi în aşa numita coloană de precataliză, se condensează şi sînt îndepărtaţi.

Deşi metanul nu reprezintă o otravă pentru catalizatorii de sinteză ai amoniacului, totuşi, prin creşterea conţinutului său în gaz, se micşorează presiunea parţială a substanţelor în reacţie şi, prin urmare, şi capacitatea de producţie. De aceea, procedeul catalitic de purificare se aplică numai pentru îndepărtarea unor cantităţi mici de oxid de carbon şi oxigen. Conţinutul în oxid de carbon şi în oxigen al amestecului de gaze, care intră în coloana de precataliză, este foarte mic. De aceea, procesul nu poate decurge autotermic şi este nevoie de un aport continuu de căldură, pentru a menţine în aparat temperatura necesară. Procesul poate fi efectuat autotermic, dacă se aleg astfel de condiţii pentru precataliză, încît să reacţioneze, în parte, şi amestecul de azot şi hidrogen. Amestecul acesta, comprimat şi purificat, este trimis, împreună cu gazul de recirculare, în coloana de *sinteză a amoniacului.*

Coloana de sinteză reprezintă partea cea mai complicată a întregului utilaj al secţiei de sinteză. Construcţia coloanei de sinteză trebuie să asigure o funcţionare îndelungată şi fără pericole, deoarece micşorarea rezistenţei aparatului, în care se află gaze la presiunea de sute de atmosfere, duce la explozie. Cu toate acestea, nu se cunosc oţeluri care şi-ar păstra un timp îndelungat rezistenţa la temperaturile şi presiunile la care se execută sinteza. În acelaşi timp, amestecul de azot şi hidrogen şi amoniacul acţionează agresiv asupra oţelurilor. Este periculoasă, în special, acţiunea de decarburare pe care o are hidrogenul, care pătrunde uşor în oţel.

O altă condiţie, nu mai puţin importantă în privinţa construcţiei, este capacitatea mare de producţie a aparatului. În acest scop, cantitatea de catalizator încărcat într-o coloană de anumite dimensiuni trebuie să fie cît mai mare posibil; temperatura de regim trebuie să se apropie de cea optimă. Respectarea acestor condiţii permite să se obţină (şi la viteze volumetrice mai mari) un grad mare de transformare a amestecului de azot şi hidrogen.

A treia condiţie se referă la folosirea căldurii de reacţie. Deoarece reacţia se desfăşoară cu degajarea unei cantităţi mari de căldură, este posibil ca procesul să fie executat autotermic (cu excepţia perioadei de pornire) şi chiar să se utilizeze excesul de căldură, de exemplu pentru a produce abur.

Soluţia unor probleme atît de complexe n-a fost găsită dintr-o dată. Coloana de sinteză a fost perfecţionată treptat. De la construcţiile primitive, de capacitate mică de producţie, periculoase în exploatare şi necesitînd o continuă încălzire a reactanţilor, s-a trecut actualmente la aparatul de capacitate mare de producţie, care, prin dimensiuni, întrece cu foarte puţin pe cele iniţiale, însă care lucrează sigur şi autotermic.

Rezolvarea concretă a acestor probleme se poate vedea din descrierea coloanelor de sinteză, care urmează. În coloanele moderne, elementele cu pereţi groşi, care lucrează la presiune înaltă, nu suportă acţiunea temperaturii ridicate. Problema, în aceste cazuri, se rezolvă simplu, prin dirijarea, de-a lungul pereţilor interiori ai coloanei, a fluxului de gaz rece, care intră. Reacţia autotermică se obţine prin montarea în coloană a cutiei cu catalizator şi a schimbătoarelor de căldură. Problema dificilă a men-

ținerii regimului optim de cataliză se rezolvă, în special, prin realizarea schimbului de căldură direct în stratul de catalizator.

Operația următoare constă în *separarea amoniacului din gaz* prin condensare. Temperatura la care trebuie răcit gazul, în vederea condensării amoniacului, depinde de presiune, cum rezultă din formula:

$$a_1 = \frac{p_{NH_3}}{P}$$

în care:

a_1 este fracțiunea molară de amoniac, în amestecul gazos saturat cu amoniac;
p_{NH_3} — presiunea vaporilor de amoniac saturați, la temperatura de condensare;
P — presiunea totală.

Cantitatea de amoniac care rămîne în gaz, la o anumită temperatură de condensare, este invers proporțională cu presiunea totală P, ceea ce permite, dacă la sinteza amoniacului se folosesc presiuni de 750—1 000 at, să se realizeze îndepărtarea a 80—90% amoniac din gaz, prin răcirea lui în răcitoare cu apă. La presiuni mai joase, gazul trebuie răcit suplimentar, în răcitoare cu amoniac, la o temperatură variind de la 0 pînă la —55 °C (în funcție de presiune). În răcitorul cu amoniac se utilizează amoniacul lichid produs în instalație, care, după evaporare, se trimite, în stare gazoasă, în secțiile de prelucrare. Astfel, instalațiile care funcționează la presiune înaltă (750—1 000 at) produc amoniacul în special sub formă lichidă, iar instalațiile care funcționează la presiuni mai joase produc amoniacul, în parte sau în întregime, sub formă de amoniac gazos.

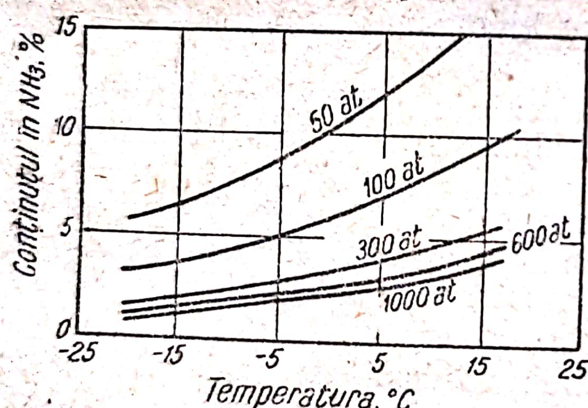


Fig. 129. Conținutul în amoniac al amestecului de azot și hidrogen aflat deasupra amoniacului lichid

Conținutul în amoniac al amestecului de azot și hidrogen, aflat deasupra amoniacului lichid, nu poate fi calculat cu formula de mai sus, din cauza abaterii de la legea gazelor ideale și pentru faptul că, după condensare, gazul conține amoniac nu numai sub formă de vapori, dar și sub formă de ceață. Datele experimentale cu privire la conținutul în amoniac al amestecului de azot și hidrogen, care se află deasupra amoniacului lichid, sînt redate în fig. 129.

Conținutul în amoniac poate fi calculat și cu formula empirică:

$$\lg a = 4{,}185\,6 + \frac{5{,}987\,9}{\sqrt{P}} - \frac{1\,099{,}5}{T}$$

în care:

a este conținutul în amoniac, în %;
P — presiunea amestecului gazos, în at;
T — temperatura absolută a amestecului gazos.

Amestecul de azot și hidrogen, purificat într-o oarecare măsură de amoniac (după ce i s-a adăugat gaz proaspăt), se reîntoarce în coloana de sinteză. Pentru recircularea gazelor se folosesc, în majoritatea cazuri-

lor, pompe de recirculare, care compensează scăderea de presiune în instalație (variația presiunii este de 10—20 at). În sistemele de presiune înaltă, în locul pompelor de recirculare se utilizează uneori injectoare. Gazul proaspăt este introdus în injector cu o presiune care depășește cu 10—15 at presiunea gazului recirculat.

Reglarea compoziției amestecului gazos

Amestecul de azot și hidrogen conține impurități care nu iau parte la reacție (argon etc.). Conținutul lor în amestecurile proaspete depinde de procedeul de obținere. Dacă aceste impurități nu sînt eliminate din circuit printr-un mijloc oarecare, atunci, în cazul recirculării amestecului gazos prin agregatul de sinteză a amoniacului, impuritățile inerte se vor acumula, regimul se va desechilibra și capacitatea de producție a coloanei va scade. De exemplu, după datele de laborator, în cazul unui amestec pur de azot și hidrogen, la o viteză volumetrică de 30 000 h^{-1}, la presiunea de 300 at și la temperatura de 500 °C, conținutul în amoniac al gazului, după trecerea prin catalizator, a fost de 18,6%. În aceleași condiții, însă la un conținut de 10% metan al amestecului, conținutul în amoniac a scăzut la 14,8%. Aproximativ la fel influențează și conținutul în argon.

Impuritățile inerte se dizolvă numai parțial în amoniac; totuși, în majoritatea cazurilor, acest lucru nu este suficient, fiind necesar ca o parte din amestecul recirculat să fie scos din circuit. În cazul unui proces care s-a stabilizat, cantitatea de impurități inerte, care sînt scoase din circuit, este egală cu cantitatea de gaze inerte care intră în circuit odată cu gazul proaspăt. Cantitatea de amestec de azot și hidrogen care trebuie scoasă din circuit la fabricarea a 1 t de amoniac (fără a ține seama de dizolvarea gazelor inerte în amoniacul lichid) este:

$$x = A\frac{i_{pr}}{i_{circ}}$$

în care:

A este consumul de amestec de azot și hidrogen la 1 t de amoniac;

i_{pr} și i_{circ} — fracțiunile molare de gaze inerte în amestecul proaspăt și, respectiv, în cel recirculat.

Pentru îndepărtarea gazelor inerte, se recurge uneori la spălarea gazului cu solvenți.

Înlocuirea catalizatorului

În urma reacției, catalizatorul nu se modifică din punct de vedere chimic, însă, practic, el „îmbătrînește"; în cursul funcționării, activitatea lui scade și, în cele din urmă, trebuie înlocuit. În majoritatea proceselor tehnice, la unitatea de catalizator, în greutate, se obțin, la expirarea duratei sale de funcționare, mii de unități de produs, în greutate.

Fenomenul „îmbătrînirii" poate fi atribuit acțiunii otrăvurilor și modificării suprafeței catalizatorului. Astfel, fierul metalic redus este un catalizator activ pentru reacția de sinteză a amoniacului. Totuși, după trecerea unui anumit termen de funcționare la 400 . . . 500 °C, activitatea lui scade repede. Acest fenomen poate fi pus în legătură cu modificările observate

prin metode roentgenografice și care arată că în decursul funcționării a avut loc topirea suprafeței catalizatorului și formarea unor cristale mari.

„Îmbătrînirea" catalizatorului este inevitabilă, iar durata lui de funcționare depinde foarte mult de regimul tehnologic. Astfel, pentru catalizatorul cu o suprafață mare, încălzirea lui peste o anumită temperatură este foarte dăunătoare, ceea ce duce, de obicei, la o reducere considerabilă a activității sale.

În cazul unei purificări bune a amestecului de azot și hidrogen și a respectării regimului tehnologic, înlocuirea catalizatorului se face, în raport cu procedeul de sinteză, după unu—doi ani.

4. PROCEDEE INDUSTRIALE DE SINTEZĂ A AMONIACULUI

În primele instalații industriale, sinteza amoniacului s-a realizat la presiunea de 200—225 at, în prezența unui catalizator de fier activat. Amoniacul se separă din amestecul gazos, prin dizolvare în apă. Ulterior, au fost elaborate noi metode de sinteză a amoniacului, cu utilizarea unor presiuni mai înalte (pînă la 1 000 at). Prin ridicarea presiunii s-a mărit și capacitatea de producție a aparatelor și s-a simplificat schema de fabricație. De asemenea, s-au efectuat lucrări în direcția scăderii temperaturii de reacție și a scăderii corespunzătoare a presiunii.

Actualmente se cunosc o serie de procedee de fabricație, care se deosebesc unul de celălalt prin presiunile alese pentru conducerea procesului: procedee la presiune înaltă (750—1 000 at), la presiune medie (200—300 at) și la presiune joasă (100 at).

Procedeele la presiune înaltă se disting prin marea capacitate de producție a aparatelor de sinteză, prin simplitatea separării amoniacului din amestecul gazos și, ca urmare, prin simplitatea schemei tehnologice de fabricație. Prin astfel de procedee se obține amoniac lichid.

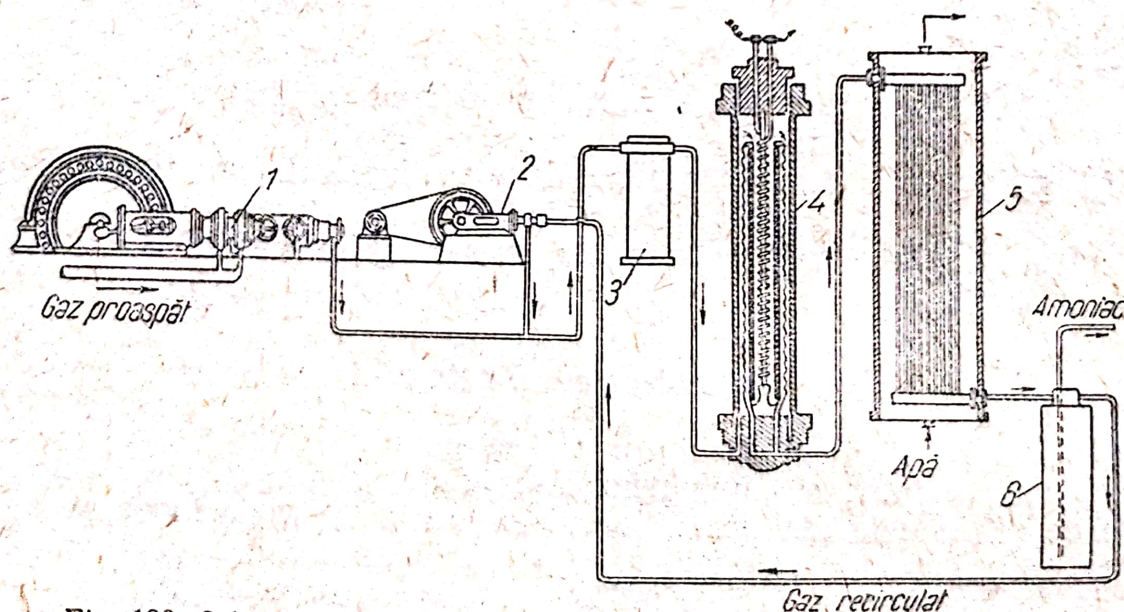


Fig. 130. Schema instalației de sinteză a amoniacului la presiune înaltă:
1 — compresor; 2 — pompă; 3 — filtru; 4 — coloană de sinteză; 5 — răcitor cu apă; 6 — separator de gaz

În fig. 130 este reprezentată schema tehnologică a sintezei amoniacului la *presiune înaltă*. Gazul proaspăt se comprimă în compresorul cu șase

trepte *1* la presiunea de 750—800 at și, prin separatorul de ulei, intră în filtrul *3*. Tot aici se dirijează și gazul recirculat. Trecînd prin coloana de sinteză *4*, prin răcitorul cu apă *5* și prin separatorul de gaz *6*, gazul se întoarce în circuit. Din separatorul de gaz *6*, amoniacul trece în colectorul de presiune joasă și apoi la depozitare. Gazele dizolvate în amoniacul lichid, care se separă în colector, ca urmare a scăderii presiunii, trec prin turnul de spălare stropit cu apă, pentru separarea amoniacului și apoi sînt dirijate pentru a fi utilizate în secția de amestec de azot și hidrogen. Uleiul din filtre trece printr-un separator de ulei și apoi la regenerare, iar gazele care se degajă din cauza scăderii presiunii trec în turnul de spălare.

Procesul de sinteză are loc la 500 . . . 550 °C. La ieșirea din aparat, amestecul gazos conține circa 20% amoniac cu temperatura de circa 200 °C. Prin răcirea în răcitorul cu apă, conținutul în amoniac al gazului se reduce la circa 4%.

În fig. 131 este reprezentată coloana de sinteză de acest tip, care este compusă dintr-un cilindru *1*, cu pereți groși din oțel special (diametru circa 1 m, înălțime circa 10 m), închis în ambele părți cu capace. În aparat sînt montate o serie de țevi dispuse concentric: țeava de izolare *2*, care este îmbrăcată în exterior cu un strat de asbest, țeava cu nervuri *3*, pentru schimb de căldură, țeava pentru catalizator *4* și țeava centrală *5*, în care se află spirala de încălzire *6*, bobinată pe o tijă de oțel *7*, acoperită cu izolație. Gazul rece intră în coloană prin partea inferioară și trece prin spațiul inelar format de către țeava de schimb de căldură *3* și cea de izolare *2*, ceea ce ferește pereții corpului coloanei de o încălzire excesivă. Aici, el este preîncălzit de către gazul fierbinte care circulă în sens invers, între țeava pentru catalizator și cea de schimb de căldură. Apoi, gazul intră în țeava centrală, pe sus, și din ea pătrunde, pe jos, în țeava pentru catalizator. Gazul fierbinte iese, pe sus, din țeava pentru catalizator, trece în jos, prin spațiul inelar dintre țeava pentru catalizator și cea de schimb de căldură, și iese prin partea inferioară a coloanei.

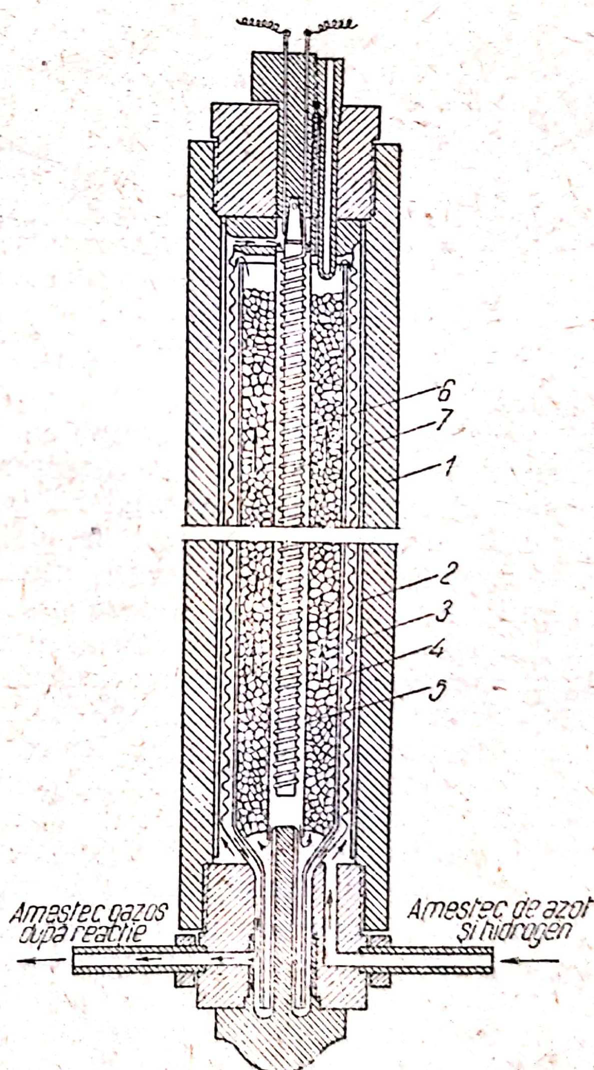


Fig. 131. Coloană de sinteză a amoniacului la presiune înaltă:

1 — corpul coloanei; *2* — țeavă de izolare; *3* — țeavă de schimb de căldură; *4* — țeavă pentru catalizator; *5* — țeavă centrală; *6* — spirală de încălzire; *7* — tijă de oțel

La pornirea coloanei, reacția se amorsează prin încălzire cu ajutorul curentului electric. În caz de funcționare normală, aparatul lucrează autotermic.

Aparatele de presiune înaltă se construiesc pentru capacitate de producție de 60—80 t de amoniac, și chiar mai mult, în 24 h.

Schema instalației pentru sinteza la *presiune medie* (300 at) este reprezentată în fig. 132. Pentru condensarea amoniacului, este necesar ca acesta să fie răcit la circa —10 °C. Amestecul gazos din coloana de sinteză a

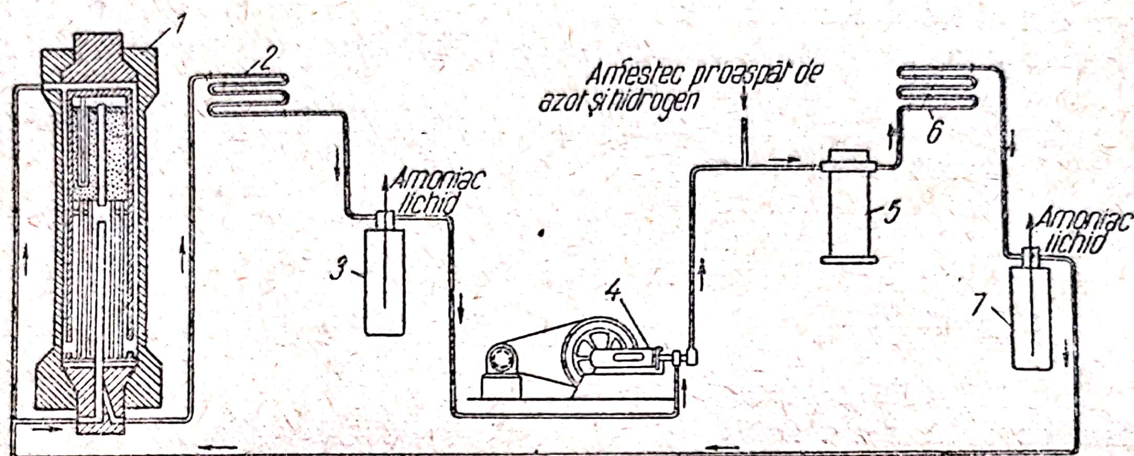


Fig. 132. Schema instalației de sinteză a amoniacului la presiune medie:
1 — coloana de sinteză; *2* — răcitor cu apă; *3* — separator de gaz; *4* — pompă de recirculație; *5* — filtru; *6* — răcitor cu amoniac; *7* — separator de gaz

amoniacului *1* intră în răcitorul cu apă *2*. Amoniacul care se condensează, se separă de gaz în separatorul de gaz *3*. Amestecul gazos este comprimat suplimentar, cu ajutorul pompei de recirculație *4*, și intră în filtrul *5*, pentru a fi purificat de ulei, apoi în răcitorul cu amoniac *6* și în separatorul de gaz *7*, pentru separarea amoniacului lichid, după care se întoarce în coloana de sinteză *1*. Gazul proaspăt se introduce în circuit prin filtrul *5*, înainte de răcitorul cu amoniac; datorită răcirii și contactului cu amoniacul lichid, se realizează o purificare suplimentară a gazului.

Coloana de sinteză lucrează autotermic, preîncălzirea fiind necesară numai la pornirea instalației. În acest scop, este montat preîncălzitorul tubular (nu este arătat în schemă), în care gazul trece prin tuburi și este încălzit cu gaze de ardere. În răcitorul cu amoniac se utilizează amoniacul produs de instalația respectivă, care aici se evaporă și, astfel, o parte din producție iese din instalație sub forma de gaz.

În fig. 133 este reprezentată una din schemele de construcție a coloanei de sinteză a amoniacului, la presiune medie. Dimensiunile coloanei sînt: înălțime circa 13 m, diametru exterior circa 1 m. Corpul coloanei se confecționează din blocuri de oțel crom-vanadiu: blocurile, găurite prin axă, se forjează și se supun unei prelucrări termice și mecanice. Grosimea pereților corpului este de 175 mm. Coloana se închide la partea superioară și inferioară cu capace de oțel *2*, fixate cu ajutorul flanșelor. Pentru micșorarea tensiunilor termice care apar în pereții corpului, ca urmare a diferenței de temperatură dintre peretele exterior și cel interior, coloana se acoperă cu un strat de material izolant. Acest fapt contribuie și la micșorarea pierderilor de căldură.

În partea superioară este montată cutia cu catalizator *3*, iar în partea inferioară — schimbătorul de căldură *4*. Pentru a feri pereții coloanei de

o încălzire excesivă și pentru a menține un regim termic stabil în zona de contact, cutia cu catalizator și schimbătorul de căldură sînt acoperite cu un strat de material izolant 5.

În același scop, fluxul principal de gaz rece se îndreaptă în coloană pe la partea superioară, trecînd în jos prin spațiul inelar format de pereții corpului și de cutia cu catalizator. Apoi, gazul se încălzește în spațiul

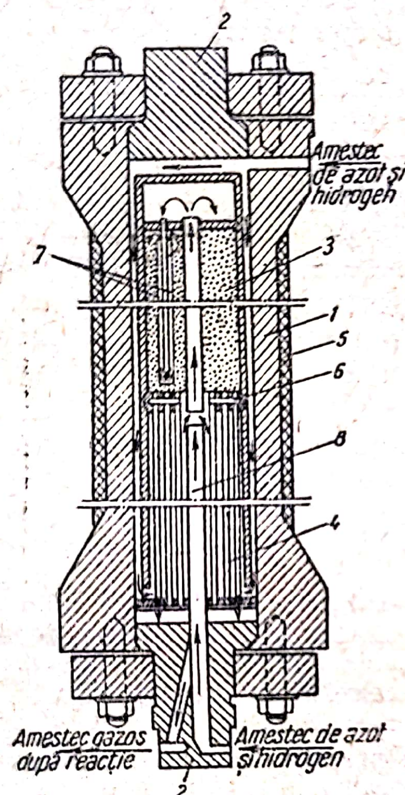


Fig. 133. Coloana de sinteză a amoniacului la presiune medie:
1 — corpul coloanei; 2 — capace; 3 — cutie cu catalizator; 4 — schimbător de căldură; 5 — strat de material izolant; 6 — grătar; 7 — țevi pentru schimb de căldură; 8 — țeavă centrală

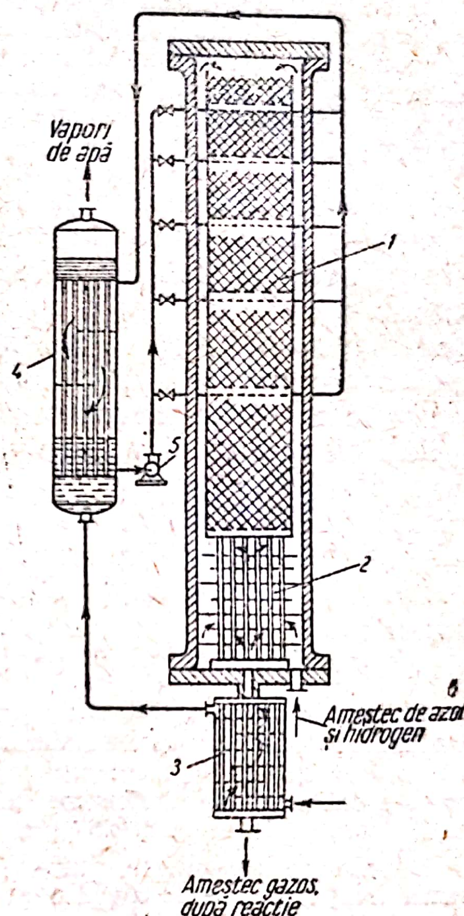


Fig. 134. Coloană de sinteză a amoniacului, răcită cu apă:
1 — cutia cu catalizator; 2 — schimbător de căldură; 3 — preîncălzitor de apă; 4 — cazan de abur; 5 — pompă

intertubular al schimbătorului de căldură și intră în cutia cu catalizator 3. Pentru reglarea temperaturii catalizatorului, în cutia cu catalizator sînt montate țevile duble 7 (în figură este reprezentată o singură țeavă, în partea din stînga a cutiei). Țeava largă este închisă la partea inferioară. Gazul intră în țeava îngustă, prin spațiul inelar dintre țeava largă și cea îngustă, se ridică și trece prin stratul de catalizator. Din cutia cu catalizator, gazul intră în schimbătorul de căldură, trece prin țevi și iese din coloană. Pentru scăderea temperaturii catalizatorului, o parte din gazul rece se poate îndrepta direct în cutia cu catalizator, prin țeava 8, ocolind schimbătorul de căldură.

In fig. 134 este reprezentată o coloană de sinteză, în care temperatura catalizatorului se reglează prin răcire cu apă. Catalizatorul este așezat pe mai multe grătare în cutia 1, formînd o serie de straturi. Cantitatea de catalizator, în fiecare strat, se mărește treptat, în sensul circulației gazului (pe măsura diminuării reacției). Intre straturile de cataliza-

tor sînt montate serpentine prin care circulă apă şi care servesc la răcirea gazului. Gazul care pătrunde în coloană se preîncălzeşte în schimbătorul de căldură 2, cu ajutorul gazului cald care este evacuat din coloană, trece prin spaţiul dintre pereţii coloanei şi cutia cu catalizator şi intră în stratul superior de catalizator, avînd temperatura de circa 400 °C. Aici, temperatura se ridică la 500 °C şi chiar mai mult. La ieşirea din primul strat de catalizator, gazul se răceşte, intră în cel de-al doilea strat etc. În preîncălzitorul 3, apa se încălzeşte la 95 °C, datorită căldurii gazului care iese din coloană; apa intră apoi în cazanul de abur 4. Aburul trece din cazan în conducta principală de abur. Ţevile cazanului de abur sînt încălzite, pe din afară, cu aburul care se formează în serpentinele de răcire. Astfel, acest din urmă abur se condensează şi apa rezultată este pompată, cu pompa 5, în serpentine. Deci, agentul de răcire circulă în circuit închis, ceea ce are ca urmare evitarea îmbîcsirii suprafeţelor interioare ale serpentinelor.

Procedeele industriale de sinteză a amoniacului au atins în momentul de faţă un nivel tehnic înalt. Dezvoltarea lor ulterioară se desfăşoară pe linia măririi instalaţiilor de sinteză şi a accelerării procesului. Se construiesc coloane pînă la o capacitate de producţie de 100 t de amoniac, şi chiar mai mult, în 24 h. Mărirea capacităţii de producţie se realizează în special prin mărirea vitezei procesului. Se folosesc catalizatori mai activi (pentru care se fac mereu cercetări). Se fac eforturi pentru atingerea unei purităţi cît mai mari a gazului, prin ameliorarea procedeelor de purificare a amestecului de azot şi hidrogen şi se iniţiază o purificare suplimentară, mai „fină", a acestuia. Se fac cercetări pentru utilizarea de catalizator mobil. După datele din brevete, gradul de transformare a amestecului de azot şi hidrogen se dublează în cazul trecerii de la catalizatorul imobil la cel mobil. În acest caz, catalizatorul este fier sub formă de pulbere, activat cu oxid de aluminiu şi cu oxid de potasiu.

Metoda de calcul al bilanţului materialelor în procesul de recirculare. Calculul bilanţului materialelor în procesul de recirculare necesită folosirea unei metode deosebite; el este descris aici în cazul sintezei amoniacului. Absenţa reacţiilor secundare în acest proces permite să se indice mai clar principiile de calcul, care pot fi aplicate şi la calculul proceselor de sinteză a alcoolului metilic cum şi la alte procese.

Bilanţul se alcătuieşte pentru 1 mol de amoniac prelucrat. Calculul se efectuează pentru fracţiuni molare; alegînd o asemenea unitate, calculul se simplifică, rezultatele devin mai clare şi regulile pot fi scoase mai uşor în evidenţă. Recalcularea pentru oricare altă cantitate de substanţe se face înmulţind rezultatele obţinute, cu coeficientul respectiv de transformare.

Mai jos sînt redate calculele pentru procesul a cărei schemă este reprezentată în fig. 135. Metoda de calcul folosită este aplicabilă şi la procesele realizate după alte scheme.

Notaţiile utilizate au următoarele semnificaţii:

N este numărul de moli al amestecului sau al componentului amestecului;
γ — fracţiunea molară a componentului amestecului;
n — solubilitatea gazului în amoniac lichid, mol-mol;
m — simbolul amestecului stoechiometric de hidrogen şi azot ($3H_2+N_2$);
i — simbolul gazelor inerte (Ar, CH_4 etc.).

Fluxurile de gaze se numerotează în modul indicat în fig. 135.

Pentru notarea numărului de moli şi a fracţiunii molare a unei substanţe oarecare în amestecul respectiv de gaz, se adaugă un indice la notaţiile date: indicele de sus indică substanţa, iar cel de jos numărul fluxului gazos. De exemplu $N_2^{NH_3}$ indică numărul de moli de amoniac în gazul recirculat, γ_1^m — fracţiunea molară a amestecului stoechiometric de azot şi hidrogen în gazul proaspăt etc.

În calcul se presupune că procesul s-a stabilizat, adică toţi parametrii rămîn neschimbaţi în timp.

Trebuie calculate: cantitatea şi compoziţia tuturor fluxurilor de materiale.

Datele iniţiale pentru calcul:

Compoziţia gazului proaspăt: γ_1^{Ar}, $\gamma_1^{CH_4}$; restul, γ_1^m.

Compoziţia gazului recirculat: γ_2^{Ar}, $\gamma_2^{CH_4}$, $\gamma_2^{NH_3}$; restul, γ_2^{m}.

Conţinutul în amoniac, după contact: $\gamma_4^{NH_3}$

Se alcătuieşte tabela bilanţului materialelor al coloanei de sinteză a amoniacului (tabela 29). In coloana „intrat" se ţine seamă, separat, de fluxul de gaz proaspăt şi de cel recirculat.

La formarea unui mol de amoniac, numărul de moli ai amestecului gazos se reduce cu *1*. Deoarece se formează $1+N_6\gamma_2^{NH_3}$ mol de amoniac, din care $N_6\gamma_2^{NH_3}$ mol se pierd cu gazele suflate, numărul de moli al amestecului gazos se micşorează cu următoarea mărime:

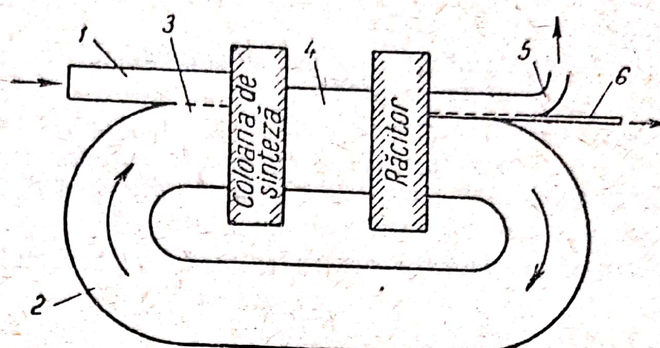


Fig. 135. Diagrama bilanţului materialelor:

Fluxurile:
1 — gaz proaspăt; *2* — gaz recirculat; *3* — gaz care intră în coloana de sinteză; *4* — gaz care iese din coloana de sinteză; *5* — amoniac lichid şi gazele dizolvate în el; *6* — gaze suflate

$$N_1+N_2-N_4=1+N_6\gamma_2^{NH_3} \quad (1)$$

Se alcătuiesc următoarele bilanţuri: 1) al gazelor inerte, 2) al amestecurilor stoechiometrice de hidrogen şi azot şi 3) al amoniacului.

Tabela 29

Bilanţul materialelor la coloana de sinteză a amoniacului (pentru 1 mol de amoniac)

	Intrat	moli	Ieşit	moli
Gaz proaspăt	Amestec de azot şi hidrogen	N_1^m	Amestec de azot şi hidrogen	N_4^m
	Argon	N_1^{Ar}	Argon	N_4^{Ar}
	Metan	$N_1^{CH_4}$	Metan	$N_4^{CH_4}$
			Amoniac	$N_4^{NH_3}$
Gaz recirculat	Amestec de azot şi hidrogen	N_2^m		
	Argon	N_2^{Ar}		
	Metan	$N_2^{CH_4}$		
	Amoniac	$N_2^{NH_3}$		
	Total . .	N_1+N_2	Total . .	N_4

Bilanţul gazelor inerte. In cazul cînd procesul este stabilizat, cantitatea de gaze inerte care intră în circuit o dată cu gazele proaspete trebuie să fie egală cu cantitatea de gaze inerte evacuate din circuit cu gazele suflate plus cea din amoniacul lichid, în care ele se dizolvă:

$$N_1\gamma_1^i=n^{Ar+CH_4}+N_6\gamma_2^i \quad (2)$$

în care: $\gamma_2^i=\gamma_6^i$, conform schemei.

Bilanţul amestecului stoechiometric de hidrogen şi azot. Amestecul de azot şi hidrogen introdus în coloană se consumă: 1) pentru formarea amoniacului, inclusiv cel care

se pierde cu gazele suflate; 2) prin dizolvarea în amoniac lichid și 3) prin pierderile cu gazele suflate. De aici, se obține ecuația pentru amestecurile de azot și hidrogen:

$$N_1 \gamma_1^m = 2 + n^m + N_6 \left(\gamma_2^m + 2\gamma_2^{NH_3}\right) \tag{3}$$

în care:

2 este numărul de moli ai amestecului, necesar, conform reacției, pentru 1 mol amoniac produs;

$N_6 2 \gamma_2^{NH_3}$ — numărul de moli ai amestecului, consumat pentru formarea amoniacului care se pierde cu gazele suflate.

Dacă solubilitatea azotului și cea a hidrogenului, în condițiile date, se deosebesc esențial, atunci n^m se înlocuiește cu suma $n^{H_2} + n^{N_2}$.

Bilanțul amoniacului pentru coloană are aspectul:

$$N_2 \gamma_2^{NH_3} + 1 + N_6 \gamma_2^{NH_3} = N_4 \gamma_4^{NH_3} \tag{4}$$

Rezolvînd împreună ecuațiile (2) și (3), se obține că N_6 — numărul de moli de gaze suflate — este egal cu:

$$N_6 = \frac{\left(2 + n^m\right)\gamma^i - n^i \gamma_1^m}{\gamma_1^m \gamma_2^i - \gamma_1^i \left(\gamma_2^m + 2\gamma_2^{NH_3}\right)} \tag{5}$$

Substituind această valoare a lui N_6 în ecuația (2), se determină cantitatea de gaz proaspăt N_1:

$$N_1 = \frac{2 + n^m}{\gamma_1^m} + N_6 \frac{\gamma_2^m + 2\gamma_2^{NH_3}}{\gamma_1^m} \tag{6}$$

Cantitatea de gaz care circulă N_2 se calculează cu ecuațiile (4) și (1):

$$N_2 = \frac{\left(1 + N_6 \gamma_2^{NH_3}\right)\left(1 + \gamma_4^{NH_3}\right) - N_1 \gamma_4^{NH_3}}{\gamma_4^{NH_3} - \gamma_2^{NH_3}} \tag{7}$$

Datele obținute sînt suficiente pentru alcătuirea bilanțurilor tuturor aparatelor din circuit și pentru determinarea compoziției tuturor fluxurilor.

Conform GOST-ului de *amoniac sintetic lichid,* nu se stabilește decît conținutul în umiditate. Amoniacul lichid se produce în două sorturi: sortul A, pentru mașinile frigorifice, cu o umiditate de maximum 0,2% și sortul B, pentru alte scopuri, conținînd maximum 1,0% umiditate. Amoniacul din sortul *A* se livrează în tuburi de oțel, vopsite în galben. Amoniacul din sortul *B* se transportă în cisterne speciale de cale ferată, încercate la presiunea de 35 at.

BIBLIOGRAFIE

1. *D. N. Prianișnikov,* Azotul în viața plantelor și în agricultură, Ed. Acad. de Științe a U.R.S.S., 1945.
2. *D. A. Epștein și alții,* Chimia și tehnologia azotului combinat, Goshimizdat, 1935.
3. *V. P. Kamzolkin, N. V. Kulcițki,* Sinteza amoniacului, Goshimizdat, 1940.
4. *B. A. Korndorf,* Tehnica presiunilor înalte în chimie, Goshimizdat, 1952.

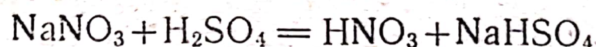
CAPITOLUL XII

FABRICAREA ACIDULUI AZOTIC

1. NOŢIUNI GENERALE

Dezvoltarea procedeelor de fabricare a acidului azotic

Procedeul de fabricare a acidului azotic prin încălzirea unui amestec de azotat de sodiu şi sulfat de fier sau alauni a fost descrisă pentru prima dată încă în secolul al VIII-lea. Mai tîrziu, s-a aflat că acidul azotic se formează prin acţiunea acidului sulfuric concentrat asupra azotatului de sodiu. Această reacţie:



$$NaNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + NaHSO_4$$

a obţinut o importanţă industrială în secolul al XIX-lea, o dată cu creşterea consumului de acid azotic (pentru fabricarea acidului sulfuric prin procedeul cu nitroză; ulterior, pentru producerea nitro-derivaţilor organici), o dată cu descoperirea unor zăcăminte masive de azotat de sodiu în Chili (descoperite în anul 1809 şi exploatate din anul 1825. Salpetrul de Chili a rămas materia primă principală pentru fabricarea acidului azotic, pînă la primul război mondial.

Cu cîţiva ani înainte de primul război mondial, s-au construit instalaţii pentru fabricarea acidului azotic prin procedeul arcului electric, care însă nu s-a răspîndit şi a fost părăsit în anul 1920. Încă înainte de elaborarea sintezei industriale a amoniacului, s-au construit instalaţii pilot pentru fabricarea acidului azotic prin oxidarea amoniacului extras din gazul de cocserie.

Datorită resurselor reduse de amoniac rezultat la cocsificarea cărbunilor, în cursul primului război mondial s-a realizat industrial o metodă de obţinere a amoniacului prin trecerea vaporilor de apă peste cianamida de calciu. Primul stadiu de fabricare a acidului azotic a fost obţinerea amoniacului prin acţiunea vaporilor de apă asupra cianamidei de calciu, la presiune înaltă:



$$CaCN_2 + 3H_2O = 2NH_3 + CaCO_3$$

În acest caz, însă, gazele, formate o dată cu amoniacul (de exemplu hidrogenul fosforat), erau otrăvuri pentru catalizatorii reacţiei următoare, de oxidare a amoniacului, ceea ce complica enorm procesul de fabricare a acidului azotic.

Imediat după încetarea războiului, fabricarea acidului azotic din cianamidă a încetat. După realizarea sintezei industriale a amoniacului, amoniacul sintetic a devenit materia primă de bază pentru fabricarea acidului

azotic. Amoniacul rezultat la cocsificare se utilizează în special la fabricarea sulfatului de amoniu (v. pag. 201); salpetrul de Chili și-a păstrat importanța numai ca îngrășămînt cu azot.

Dezvoltarea fabricării de amoniac sintetic a provocat creșterea accentuată a fabricării de acid azotic. Numărul de consumatori s-a mărit mult. Dacă, înainte, acidul azotic concentrat se folosea în special la fabricarea coloranților și a explozivilor, actualmente el se consumă în cantități enorme pentru fabricarea îngrășămintelor minerale, a lacurilor pe bază de nitro-celuloză și a altor produse.

Fondatorul industriei acidului azotic sintetic în Rusia este inginerul Ivan Ivanovici Andreev, care, spre sfîrșitul anului 1914, a pus pe primul plan problema obținerii acidului azotic din apele amoniacale de la instalațiile de cocsificare. Această problemă devenise extrem de actuală, deoarece salpetrul, necesar fabricării acidului azotic, trebuia adus din Chili, prin porturile din Extremul Orient. Necesarul în acid azotic, însă, a crescut enorm (la începutul războiului, uzinele statului produceau 80 t explozivi pe lună, iar la sfîrșitul anului 1916 li se cereau 6 400 t pe lună).

I. I. Andreev a cercetat amănunțit reacția de oxidare a amoniacului, studiind diferiți catalizatori ai acestei reacții, evaluîndu-i din punct de vedere industrial și tot el a cercetat influența otrăvurilor conținute în amoniacul obținut din cocs, asupra desfășurării reacției. El s-a ocupat, de asemenea, cu problemele preparării catalizatorilor pentru instalațiile industriale; la fabrica de țesături metalice din Moscova, a condus prepararea sitelor de catalizatori dintr-un aliaj de platină și iridiu. Lui Andreev îi aparține ideea construirii aparatelor de contact pentru oxidarea amoniacului cu o suprafață mare a masei de contact, fără încălzirea sitei de platină în timpul reacției, de la o sursă exterioară de căldură.

Cercetările au fost efectuate de I. I. Andreev în laboratorul de Tehnologie minerală al Institutului tehnologic din Petersburg (acum Institutul chimico-tehnologic din Leningrad). In Institutul tehnologic s-a construit prima instalație semiindustrială. Datele obținute în această instalație au permis să se creeze în Makeevka, pe lîngă cuptoarele de cocs, o instalație pilot. Rezultatele acestor lucrări au stat la baza proiectului alcătuit de N. M. Kulepetov pentru prima fabrică rusească de fabricare a acidului azotic, din amoniac. Această fabrică a fost construită la Iuzovka (astăzi Stalino) în anul 1916, într-un interval de mai puțin de un an. Fabrica a început să lucreze în iulie 1917 cu 14 aparate de contact. Pe baza încercărilor efectuate de către Andreev, ca material pentru construirea turnurilor de absorbție s-a folosit granit de Nipru, rezistent la acizi. Toată această muncă uriașă a fost realizată de către I. I. Andreev și colaboratorii săi în perioada războiului, în lipsa datelor privitoare la căile de rezolvare a acestei probleme în străinătate, unde, înainte de război se construise două mici instalații pilot, una în Germania și alta în Belgia.

In cursul războiului, o secietate anglo-norvegiană s-a străduit să obțină concesiunea pentru construirea în Rusia a unei fabrici de acid azotic, însă nu a reușit, din cauza avantajelor nete oferite de procesul elaborat de Andreev. Costul proiectului acelei societăți era de șase ori mai mare decît cheltuielile necesitate de construirea unei fabrici de aceeași capacitate, după metoda lui Andreev.

Lucrările lui I. I. Andreev au avut un mare rol în dezvoltarea industriei mondiale și sovietice de acid azotic. Industria sovietică de acid azotic a utilizat pe larg experiența fabricii de acid azotic din Stalino.

În ultimii ani, pe baza lucrărilor cercetărilor sovietici și ale personalului fabricilor de acid azotic, s-au introdus o serie de perfecționări în fabricarea acidului azotic: s-au perfecționat procedeele de purificare a amestecului de gaze, s-a intensificat procesul de absorbție a oxizilor de azot în apă și în alcalii, cum și procedeele de fabricare a acidului azotic concentrat.

Sorturile de acid azotic și procesele de fabricare a acestora

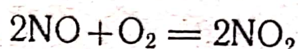
Actualmente, în U.R.S.S. se produc două sorturi de acid azotic: *diluat*, constînd dintr-o soluție apoasă cu 50—60% HNO_3 și *concentrat*, conținînd 96—98% HNO_3. Acidul azotic diluat este utilizat în special la locul de producție, la fabricarea azotaților; acidul azotic concentrat se folosește la nitrare, în industria coloranților, a explozivilor și a altor produse.

Procesul de fabricare a acidului azotic diluat decurge în două trepte. În prima treaptă, amoniacul se oxidează la oxid de azot:



$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

A doua treaptă cuprinde două reacții principale: oxidarea oxidului de azot:



$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

și reacția cu apa a bioxidului de azot obținut:



$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$$

Oxidul de azot, care se formează în această reacție, se oxidează din nou și procesul continuă pînă la atingerea gradului cerut de transformare a oxidului de azot în acid azotic.

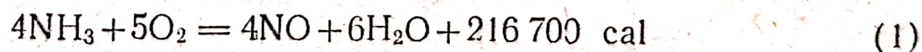
Fabricarea acidului azotic diluat se realizează atît la presiunea atmosferică, cît și la presiune înaltă. Există și un procedeu combinat, prin care oxidarea amoniacului se efectuează în prima fază a procesului la presiunea atmosferică, iar în a doua fază a procesului — la presiune înaltă.

Acidul azotic concentrat se prepară prin distilarea unui amesteç de acid azotic diluat și acid sulfuric concentrat. În ultimii ani, acest proces este înlocuit de noua metodă de sinteză „directă" a acidului azotic concentrat, din bioxid de azot, oxigen și aer, la presiunea de circa 50 at.

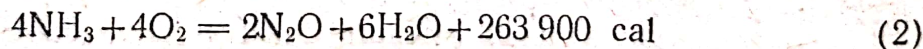
2. OXIDAREA CATALITICĂ A AMONIACULUI

Direcția și echilibrul reacției de oxidare a amoniacului

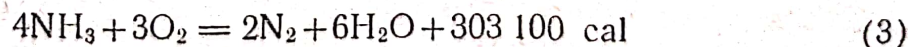
La reacția amoniacului cu oxigenul se formează, în funcție de condițiile reacțiilor, diferite produse de oxidare:



$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O + 216\,700 \text{ cal} \quad (1)$$



$$4NH_3 + 4O_2 = 2N_2O + 6H_2O + 263\,900 \text{ cal} \quad (2)$$



$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O + 303\,100 \text{ cal} \quad (3)$$

În absența catalizatorilor, amoniacul se oxidează totdeauna pînă la azot elementar. Folosind diferiți catalizatori și reglînd temperatura și celelalte condiții ale procesului, se poate obține, ca produs de bază al reacției, oxid de azot sau protoxid de azot.

În uzinele de acid azotic, procesul de oxidare a amoniacului se realizează cu un randament în oxid de azot pînă la 96—98%. Cantitatea de

amoniac rămasă se oxidează pînă la azot și, prin urmare, este iremediabil pierdută.

Cercetările de laborator au arătat că, în condiții corespunzătoare, pînă la 90% amoniac se poate oxida pînă la protoxid de azot. Producerea protoxidului de azot, prin oxidarea amoniacului, nu a căpătat o largă răspîndire în industrie.

Problema practică principală de cercetare a reacției de oxidare a amoniacului este determinarea variației randamentului diferitelor produse de oxidare, în funcție de condițiile în care este condus procesul. Reacția catalitică trece printr-o serie de trepte intermediare, care se pot aprecia actualmente numai indirect, în special după datele cinetice. Pentru a aprecia condițiile optime de conducere a procesului, este necesar să se examineze în special problema echilibrului reacțiilor (1), (2) și (3). Interes practic prezintă intervalul de temperatură 500 ... 1 000 °C. Constantele de echilibru ale acestor reacții, calculate după ecuația aproximativă a lui Nernst, la 500, 750 și 1 000 °C au următoarele valori:

Temperatura, °C . . .	500	750	1 000
$K_1=\dfrac{p^4_{NH_3}\cdot p^5_{O_2}}{p^4_{NO}\cdot p^6_{H_2O}}$	10^{-75}	10^{-60}	10^{-51}
$K_3=\dfrac{p^4_{NH_3}\cdot p^3_{O_2}}{p^2_{N_2}\cdot p^6_{H_2O}}$	10^{-95}	10^{-76}	10^{-62}

Constantele de echilibru ale reacției (2) au o valoare intermediară, de exemplu, la 900 °C:

$$K_2=\frac{p^4_{NH_3}\cdot p^4_{O_2}}{p^2_{N_2O}\cdot p^6_{H_2O}}=10^{-61}$$

Din datele de mai sus rezultă că toate aceste trei reacții sînt, practic, ireversibile.

La temperaturi înalte (500 ... 1 000 °C) și la presiunea atmosferică (sau apropiată de cea atmosferică), substanța inițială (amoniacul) și produsul de reacție (oxidul de azot) sînt, din punct de vedere termodinamic, nestabile (pp. 326 și 329) și, practic, se pot descompune complet:



$$2NH_3 = N_2+3H_2 \qquad (4)$$



$$2NO = N_2+O_2 \qquad (5)$$

Se poate constata ușor, prin calcul, că variația temperaturii cu 100 ... 200 °C, sau ridicarea presiunii cu 1 pînă la 5—10 at, nu duce la o variație apreciabilă a stării de echilibru a reacțiilor studiate. De aceea, variația randamentelor de azot, de oxid de azot și de protoxid de azot, în funcție de condițiile de conducere a procesului de oxidare a amoniacului, nu poate fi explicată prin deosebirea în influențele variației temperaturii, a presiunii și a concentrației substanțelor care reacționează, asupra echilibrului reacțiilor care au loc.

Pentru oxidarea amoniacului, cum și pentru orice proces complex, practic ireversibil, este importantă problema raporturilor *vitezelor* diferitelor reacții, care determină, de fapt, direcția totală a proceselor.

Catalizatorii

Pentru conducerea reacției de oxidare a amoniacului în sensul formării de oxid de azot, cea mai mare importanță o are alegerea catalizatorului. Catalizatorul trebuie să posede proprietăți selective, adică, în condiții bine alese, să accelereze numai acele trepte ale reacției, care duc la formarea oxidului de azot.

Se cunosc multe substanțe în prezența cărora amoniacul se oxidează, cu randamente mari, în oxid de azot. Din ele fac parte platina, cum și aliajele ei cu celelalte metale din grupa platinei (catalizatori din grupa platinei) și oxizii unei serii de metale — fier, mangan, cobalt etc. (catalizatori neplatinici). În industrie se folosesc atît catalizatorii de platină, cît și cei fără platină.

Catalizatorii de platină, care sînt de obicei aliaje de platină cu rodiu (5—10% rodiu) se folosesc sub formă de site din fire metalice subțiri (firele au diametrul între 0,06 și 0,09 mm, numărul de ochiuri pe cm² este de 32×32 = 1 024). Cu o asemenea formă de catalizatori se ating randamente mai mari decît cu un catalizator de platină în stare fin dispersată (v. oxidarea de contact a bioxidului de sulf cap. XIII).

Randamentul de oxid de azot crește cu mărirea, pînă la o limită anumită, a numărului de site, montate în serie. La oxidarea amoniacului la presiunea atmosferică sînt necesare pachete de cîte 3—4 site, iar la oxidarea sub presiune înaltă, pachete de 16—20 site.

Pachetele sînt formate din site montate liber una deasupra alteia. Spațiile dintre site, care depășesc de zeci de ori diametrul firelor, nu produc nici o influență asupra randamentului de oxid de azot.

Randamentul maxim care se obține cu un astfel de catalizator, în condițiile cele mai favorabile, este de 98—99%. Amoniacul rămas se oxidează pînă la azot. Nu s-a reușit, pînă acum, evitarea completă a reacțiilor care duc la obținerea azotului elementar.

Oxidarea amoniacului decurge foarte rapid, la folosirea de catalizatori de platină. Pentru ca reacția să aibă loc, este nevoie de un timp de o zecime de miime de secundă, aceasta fiind una din cele mai rapide reacții catalitice eterogene dintre gaze. De aceea, atît capacitatea de producție a catalizatorului cît și capacitatea de producție a aparatelor de oxidare a amoniacului sînt foarte mari.

Otrăvirea catalizatorului. Catalizatorii de platină sînt sensibili la acțiunea unor serii de impurități care pot fi conținute în amoniac și în aer. În uzinele chimice, aerul este adeseori impurificat de compuși cu sulf, de hidrogen fosforat și de mult praf. Hidrogenul fosforat otrăvește ireversibil catalizatorul, chiar în cazul cînd conținutul lui în amestecul gazos este foarte mic (de ordinul 0,000 01%); hidrogenul sulfurat este o otravă mai puțin puternică și cu acțiune reversibilă. Amoniacul sintetic conține uneori, în suspensie, particule de pulbere de catalizator antrenat de gaz, din coloana de sinteză a amoniacului. Amoniacul rezultat la cocsificare conține numeroase impurități dăunătoare pentru procesul respectiv, ceea ce a și determinat neutilizarea lui la fabricarea acidului azotic. Pe traseul spre aparatul de contact, la comprimarea gazului în compresoare și în pompe, amoniacul, aerul și amestecurile lor, pot să se impurifice cu uleiuri de uns și cu particule minuscule de oxizi de fier (rugină) care se for-

mează pe pereții de oțel ai conductelor și ai aparaturii. Toate substanțele enumerate otrăvesc catalizatorul, sau, depunindu-se pe suprafața lui, îi reduc activitatea și proprietățile selective. Randamentul maxim, indicat mai sus, de oxid de azot, folosind catalizatori de platină, se obține numai cu condiția ca să se lucreze cu amoniac și cu aer purificat. De aceea, este necesar să se evite posibilitatea otrăvirii și impurificării catalizatorului. Acest lucru se realizează folosind amoniac sintetic, luînd din atmosferă aer curat, și purificînd cu grijă amestecul gazos. Toate conductele și aparatura, pînă la intrarea în aparatul de contact, trebuie confecționate din aluminiu, și nu din oțel.

Totuși, chiar și în cazul unei purități foarte mari a materiilor prime și al evitării impurificării lor, activitatea catalizatorului scade treptat, deoarece pe suprafața lui se depun diferite substanțe. Ele se îndepărtează spălînd periodic catalizatorul, de exemplu cu soluții diluate de acizi (clorhidric, azotic), după care activitatea catalizatorului se reface.

Distrugerea catalizatorului. În timpul funcționării sale, catalizatorul se modifică din punct de vedere fizic. Pe sitele mai noi, oxidarea amoniacului se produce cu un randament mai mic de oxid de azot; însă, după 10—20 h ele încep să lucreze normal. Acest fapt se explică prin mărirea suprafeței catalizatorului, care are loc prin mărirea diametrului firelor de platină cu 10—20%, datorită unor excrescențe. Cu timpul, suprafața catalizatorului devine afînată, rezistența lui mecanică se micșorează treptat, iar particulele minuscule de aliaj sînt antrenate de curentul de gaz. Gradul de antrenare depinde de temperatura și de presiunea la care se conduce procesul. La ridicarea temperaturii și a presiunii, cum și la prelungirea duratei de serviciu a catalizatorului, pierderile în metale platinice se măresc cu o viteză crescîndă. Ele sînt relativ mici la presiunea atmosferică și la temperatura de 700...800 °C, (în medie 0,04—0,06 g la 1 t de HNO_3); la presiunea de 8 at și la temperatura de circa 900 °C, ele reprezintă 0,3—0,4 g la 1 t de HNO_3. Aceste date se referă la aliajul platină-rodiu, mai rezistent decît platina pură.

Pierderile de catalizator nu sînt repartizate uniform; primele site, în direcția avansării gazului, se uzează mai puternic. De aceea, montarea sitelor în pachete se modifică periodic (după spălarea lor), pentru ca ele să se uzeze mai uniform. Durata de funcționare a sitelor are un termen limitat, de exemplu pînă în momentul cînd țesătura metalică se reduce cu 1/3 în greutate, după care sînt trimise la retopire. Durata de funcționare a catalizatorului, la presiunea atmosferică, este de circa 1—1,5 ani. În acest timp se obțin circa 1 500 kg de acid azotic, la 1 g de catalizator de platină.

Platina antrenată de gaz este captată, însă o parte este iremediabil pierdută, cu gazele evacuate în atmosferă și cu acidul azotic produs. Astfel, acidul azotic obținut în instalațiile care lucrează la presiunea de 8 ata conține circa 0,1 g platină/t.

Catalizatorii fără platină dau randamente mai mici de oxid de azot, lucrează mai puțin stabil, își pierd destul de repede activitatea, în special cînd amestecul gazos care intră în reactor conține impurități. De aceea, cu tot prețul de cost ridicat și cu toate pierderile inevitabile de platină, în industrie se utilizează, de preferință, pînă în prezent, catalizatori de platină.

Viteza de reacție și randamentul de oxid de azot, folosind catalizatori de platină

Influența compoziției amestecului gazos inițial. Pentru oxidarea amoniacului, el se amestecă, în majoritatea cazurilor, cu aer la care se adaugă, uneori, și oxigen. În locul aerului se utilizează, de asemenea, oxigen și un amestec de oxigen cu vapori de apă.

O influență hotăritoare asupra vitezei procesului și a randamentului de oxid de azot are, în toate cazurile, raportul dintre concentrațiile reactanților în amestecul inițial. Pentru oxidarea amoniacului pînă la oxid de azot, la 1,25 mol de oxigen este necesar, conform ecuației reacției, 1 mol de amoniac. Însă, la un asemenea raport al concentrațiilor, randamentul de oxid de azot este foarte mic (fig. 136). Viteza reacțiilor care duc la formarea de oxid de azot și randamentul cresc cu mărirea raportului dintre concentrația oxigenului și a amoniacului, atingînd cea mai mare valoare la un raport apropiat de 1,8—2. Mărirea excesului de oxigen nu influențează randamentul de oxid de azot, care nu se mărește, chiar în cazul folosirii oxigenului în locul aerului. El se modifică numai foarte puțin prin înlocuirea azotului din aer cu vapori de apă sau cu oxid de azot. De aceea, în condiții industriale, amestecurile de aer și amoniac se alcătuiesc cu un conținut de 10—11% NH_3, în volum ceea ce corespunde unui raport al concentrațiilor molare dintre oxigen și amoniac de 1,9 pînă la 1,7. În cazul creșterii conținutului în amoniac al amestecului, este necesar ca în aer să se adauge cantitatea corespunzătoare de oxigen.

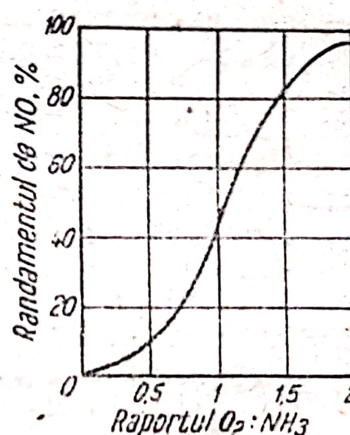


Fig. 136. Variația randamentului de oxid de azot în funcție de raportul dintre concentrația oxigenului și aceea a amoniacului

La oxidarea amoniacului cu catalizatori fără platină, este necesar un exces mai mare de oxigen, decît la oxidarea cu catalizatori de platină.

Bilanțul termic al aparatului de contact și temperatura catalizatorului depind fundamental de compoziția amestecului, temperatura influențînd, la rîndul ei, în mod esențial, viteza procesului și randamentul de oxid de azot. La micșorarea cantității de amoniac a amestecului, temperatura catalizatorului scade (în cazul cînd nu se aduce căldura de la o sursă străină), ceea ce se poate răsfrînge defavorabil asupra randamentului de oxid de azot. În acest caz, pentru ridicarea temperaturii catalizatorului se recurge, la preîncălzirea aerului, prin schimb de căldură cu vaporii nitroși fierbinți, evacuați din aparatul de contact.

Mărind concentrația amoniacului în amestecul de reacție, este necesar să se țină seamă și de proprietatea amestecului, care conține amoniac și oxigen, de a se aprinde cu explozie, în anumite condiții. Dacă amestecul gazos are temperatura de 18 °C, *limita inferioară de explozie* este la un conținut în amoniac de circa 16%, adică, amestecurile cu un conținut în amoniac sub 16% nu fac explozie la aprinderea de la o scînteie. *Limita superioară de explozie,* la aceeași temperatură inițială, corespunde la circa 26,5% amoniac, adică, amestecurile cu un conținut mai mare în amoniac nu sînt explozive.

Limitele de explozie depind de numeroase cauze: de temperatura inițială și de presiunea gazului, de prezența impurităților, în special a vaporilor de apă, de raportul dintre suprafața și volumul vasului, de forma și dimensiunile lui, de procedeul și de locul aprinderii. Ridicarea temperaturii inițiale a amestecului gazos lărgește limitele de explozie. De exemplu, la o temperatură inițială de 250 °C, limitele de explozie corespund la un conținut în amoniac de circa 14 și de 30,5%.

Limitele de explozie ale amestecurilor de amoniac și oxigen sînt cu mult mai largi decît ale amestecurilor de aer și amoniac; la o temperatură inițială de 18 °C și la presiunea atmosferică, ele corespund la un conținut în amoniac de circa 15,3 și de 79%. Cu ridicarea presiunii, limita inferioară scade.

Presiunea maximă, care se dezvoltă la explozie, depinde de numeroși factori; amestecul de amoniac și aer, care se găsește la presiunea atmosferică și la temperatura camerei, conținînd amoniac și oxigen în proporții stoechiometrice, dezvoltă prin explozie o presiune de 3,5 ata.

Capacitatea de producție a instalației de fabricare a acidului azotic depinde foarte mult de compoziția amestecului, deoarece, la mărirea conținutului în amoniac al amestecului inițial, capacitatea de producție a aparatului de contact crește, celelalte condiții rămînînd neschimbate. De obicei, în amestecul inițial se menține un conținut cît mai mare în amoniac, la un exces minim admisibil în oxigen.

Influența temperaturii. La modificarea temperaturii, viteza de reacție și randamentul de oxid de azot variază deosebit de intens. Viteza tuturor reacțiilor crește la ridicarea temperaturii, iar randamentul de oxid de azot (fig. 137) are valoarea maximă la o anumită temperatură. Cu alte cuvinte, există o temperatură la care viteza de reacție, care duce la formarea de oxid de azot, întrece de multe ori viteza tuturor reacțiilor dăunătoare, care au drept urmare formarea azotului elementar. Temperatura la care se atinge un randament maxim de oxid de azot depinde de celelalte condiții ale conducerii procesului. La ridicarea presiunii, această temperatură este mai înaltă; la micșorarea duratei de contact, este, de asemenea, nevoie de o temperatură mai înaltă, în vederea realizării randamentului maxim.

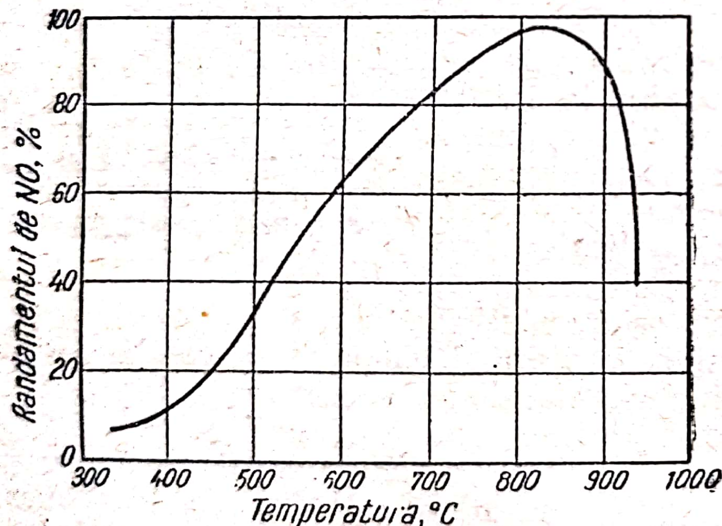


Fig. 137. Variația randamentului de oxid de azot în funcție de temperatură

În cazul folosirii catalizatorului de platină-rodiu și a executării procesului la presiunea atmosferică, temperatura optimă a gazului este de 700...800 °C; la ridicarea presiunii, ea este de 800...900 °C. Temperatura catalizatorului întrece cu circa 75 °C pe aceea a amestecului gazos.

La alegerea temperaturii procesului se ține seama nu numai de dependența randamentului de oxid de azot de temperatură, ci și de influența temperaturii asupra pierderilor de catalizator. De aceea, se tinde să se mențină o temperatură cît se poate mai scăzută, care să se afle totuși în intervalul de temperatură în care se obține un randament mare de oxid de azot.

Temperatura amestecului gazos și a catalizatorului depind de compoziția amestecului, de presiune (la ridicarea căreia temperatura se ridică și ea, celelalte condiții rămînînd identice), de construcția aparatului și de temperatura de preîncălzire a aerului.

Influența presiunii. Prin ridicarea presiunii de la cea atmosferică la 10 at, randamentul maxim de oxid de azot nu variază, atingînd, în cazul celorlalte condiții favorabile, același nivel de circa 98%. Temperatura și durata de contact, necesare pentru atingerea acestui randament, depind de presiune. La o presiune mai înaltă sînt necesare temperaturi mai ridicate și un timp de contact puțin mai mare. Deoarece volumul gazului este invers proporțional cu presiunea, iar timpul de contact se mărește foarte puțin la ridicarea presiunii, capacitatea de producție a catalizatorului crește cu presiunea. Totuși, o dată cu ridicarea presiunii, pierderile de catalizator de platină se măresc foarte mult.

Influența timpului de contact și a vitezei amestecului gazos. Cu mărirea timpului de contact, la o grosime anumită a stratului de catalizator (la un număr dat de site) randamentul de oxid de azot crește, atingînd o valoare maximă; prin micșorarea vitezei de trecere a amestecului gazos peste catalizator, randamentul scade (fig. 138). Timpul optim de contact, în funcție de celelalte condiții de conducere a procesului, variază în limitele cuprinse între una și două zecimi de miime de secundă.

Pentru oxidarea amoniacului cu catalizatori fără platină este necesar un timp de 100 ori mai mare decît pe cei de platină.

Capacitatea de producție a catalizatorilor de platină, la presiunea atmosferică și în cazul condițiilor optime, este de circa 600 kg de amoniac oxidat în 24 h pe 1 m² de suprafață a catalizatorului și de 3 000 kg la presiunea de 8 ata.

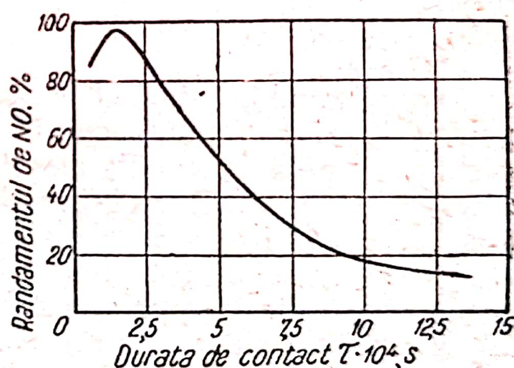


Fig. 138. Variația randamentului de oxid de azot în funcție de durata de contact

La o durată egală de contact și în aceleași condiții, randamentul de oxid de azot depinde de numărul de site de platină. La oxidarea amoniacului la presiunea atmosferică, cu o sită s-a obținut un randament de 90%, cu trei site — celelalte condiții fiind identice — 98%. La presiune și temperatură înaltă, pentru a se obține un randament de oxid de azot de 98%, este necesar un strat alcătuit din 16—20 site. Creșterea randamentului cu mărirea numărului de site poate fi explicată grație măririi vitezei amestecului gazos (dacă nu se modifică durata de contact, viteza crește proporțional cu numărul de site). Creșterea vitezei poate influența favorabil randamentul de oxid de azot, din două motive: cu creșterea vitezei amestecului gazos, crește viteza de difuziune a reactanților spre suprafața catalizatorului și se reduce timpul de contact al amestecului gazos cu pereții fierbinți ai aparatului de contact. Pereții, însă, pot accelera catalitic oxidarea amoniacului pînă la azot.

Treptele și fenomenele elementare ale procesului de oxidare catalitică a amoniacului

Pentru a explica relațiile descrise, este necesar să se cunoască treptele în care se desfășoară procesul respectiv și care sînt fenomenele elementare care duc la formarea oxidului de azot și a azotului elementar.

Cum se știe, amoniacul poate fi oxidat atît în absența catalizatorilor, cît și în prezența lor. În absența catalizatorilor se formează, totdeauna, numai azot elementar. De aceea, se pune întrebarea dacă nu cumva se formează azot elementar și în cazul oxidării catalitice a amoniacului, ca urmare a reacției care are loc în volumul zonei de catalizare și nu pe suprafața catalizatorului. Această ipoteză trebuie respinsă, deoarece, la temperatura la care se produce oxidarea catalitică a amoniacului, reacția în volum decurge mult mai lent decît reacția pe catalizator, cît și pentru faptul că sensul reacției nu se schimbă în cazul existenței unor spații libere între site (celelalte condiții rămînînd neschimbate). Așadar, atît oxidul de azot, cît și azotul elementar, sînt produsele unor reacții catalitice.

Se poate considera ca un fapt stabilit (pe baza calculelor și cercetărilor experimentale) că viteza de oxidare catalitică a amoniacului este limitată de viteza de difuziune a reactanților spre suprafața catalizatorului și poate fi exprimată prin ecuația vitezei de difuziune. Astfel, mărind viteza de difuziune, s-a reușit să se reducă timpul necesar reacției, la sutimi de miimi de secundă.

Dacă timpul de contact al gazului în zona de cataliză nu este suficient pentru difuziunea amoniacului spre suprafața catalizatorului, reacția nu se desfășoară pînă la capăt; amoniacul trece, parțial, prin stratul de catalizator și reacționează apoi, în volum, cu oxizii de azot, formînd diferiți compuși ai azotului și azot elementar.

Problema relativă la faptul că unele molecule de amoniac care difuzează spre suprafața catalizatorului se oxidează pînă la oxid de azot, iar altele dau azot elementar nu poate fi considerată definitiv rezolvată. Există numeroase ipoteze, care, în majoritatea cazurilor, se bazează pe ideea formării, pe catalizator, a unor compuși intermediari ai oxigenului și amoniacului, de exemplu hidroxil-amină NH_2OH sau nitroxilul HNO, care se oxidează în continuare, în funcție de condiții, pînă la oxid de azot sau azot elementar. Aceste ipoteze se bazează în special pe datele cu privire la desfășurarea reacției de oxidare a amoniacului și pe cele despre comportarea produselor intermediare în condiții îndepărtate de acelea în care reacția are loc în sensul formării oxidului de azot.

Dependența observată se explică satisfăcător prin următoarele ipoteze cu privire la natura oxidării catalitice a amoniacului: *reacția are loc în sensul formării oxidului de azot în cazul reacției moleculelor de amoniac cu oxigenul absorbit pe suprafața catalizatorului, care se găsește în stare activă;* complexul activ care se formează, în compoziția căruia intră amoniac și oxigen, este capabil să se oxideze repede cu oxigenul, pînă la oxid de azot și apă; *azotul elementar se formează ca rezultat al descompunerii catalitice a amoniacului.*

Rolul absorbției oxigenului la oxidarea amoniacului pînă la oxid de azot este confirmat prin aceea că drept catalizatori ai reacției servesc numai acele substanțe care sînt cunoscute ca adsorbanți ai oxigenului și care, la temperatura la care se produce procesul de oxidare a amoniacului, sînt

capabile să formeze cu oxigenul compuşi de suprafaţă, nestabili. În amestecul gazos este necesar excesul de oxigen, deoarece numai în aceste condiţii este posibilă saturarea cu oxigen a suprafeţei catalizatorului. Dependenţa de temperatură a randamentului de oxid de azot, descrisă mai sus, se explică din punct de vedere al ipotezei indicate prin aceea că, odată cu ridicarea temperaturii, creşte şi porţiunea din suprafaţa catalizatorului ocupată de oxigen adsorbit, activat. La o temperatură anumită, se ajunge la saturarea suprafeţei; ridicarea ulterioară a temperaturii favorizează accelerarea relativă a reacţiilor dăunătoare, care duc la formarea de azot elementar.

Conducerea reacţiei în sensul formării de azot elementar este favorizată de: scăderea conţinutului în oxigen al amestecului gazos, ridicarea sau scăderea excesivă a temperaturii, otrăvirea catalizatorului, prelungirea timpului de menţinere a gazului în aparat, celelalte condiţii rămînînd identice. Toate acestea permit să se considere formarea azotului ca un rezultat al descompunerii catalitice a amoniacului pe suprafaţa catalizatorului, liberă de oxigen, ca şi pe suprafaţa pereţilor aparatului de contact, înainte de zona de cataliză. Această ipoteză este cu atît mai verosimilă, cu cît descompunerea amoniacului pe catalizator de platină, în absenţa oxigenului, are loc cu o viteză comparabilă cu viteza de oxidare a amoniacului pe acelaşi catalizator.

Trebuie înlăturată afirmaţia că azotul se poate forma în urma scindării oxidului de azot sau prin reacţia dintre amoniac şi oxidul de azot, deoarece există observaţii experimentale care confirmă că, în prezenţa oxigenului, în mod practic aceste reacţii nu au loc.

Scheme tehnologice ale oxidării catalitice a amoniacului

Instalaţia pentru oxidarea amoniacului la presiunea atmosferică. Aerul introdus în instalaţie trebuie să fie pur. De aceea, el este captat, pe cît posibil, de la o distanţă mai mare de sursele de impurificare — secţii chimice etc. Aerul se supune unei purificări minuţioase, spălîndu-l în turnuri cu o soluţie de sodă şi trecîndu-l prin filtre cu inele stropite cu ulei, prin filtre cu azbest, cu carton etc. Metoda de îndepărtare a prafului din gaz prin filtrare prin tuburi poroase de material ceramic, închise la unul din capete, este foarte eficace. Amestecul gazos trece prin porii tuburilor, pe pereţii cărora sînt reţinute particulele minuscule de praf. Gradul de purificare a gazului atinge 99%. După ce rezistenţa tuburilor creşte de două-trei ori, ele se curăţă, suflînd prin ele aer, în sens invers.

În fig. 139 este reprezentată schema instalaţiei.

Aerul, purificat de impurităţi, este introdus în schimbătorul de căldură *3*, unde este încălzit de gazul care iese din aparatul de contact *2*. Amoniacul gazos este trecut prin amestecătorul *1*, în care intră şi aerul încălzit în schimbătorul de căldură *3*. Pentru reglarea temperaturii amestecului gazos, care intră în aparatul de contact, s-a montat conducta *5*, prin care o parte din aer poate intra în amestecătorul *1*, ocolind schimbătorul de căldură. Din amestecător, amestecul de aer şi amoniac intră în aparatul de contact *2*. Vaporii nitroşi se răcesc în schimbătorul de căldură *3* şi în cazanul de abur (recuperator) *4* şi trec la prelucrarea ulterioară.

În cazul încetării bruşte a alimentării cu aer (de exemplu, ca urmare a întreruperii curentului electric), conţinutul în amoniac din aparatul de contact se poate mări, formîndu-se amestecuri explozive. De aceea, pe conducta prin care intră amoniacul se montează un ventil-întrerupător 6 cu funcţionare automată.

Construcţia aparatelor de contact poate fi variată. Aparatul de contact reprezentat în fig. 140 este format din două trunchiuri de con unite printr-o parte cilindrică. Pachetul cu sitele de platină-rodiu, format din ţesături metalice suprapuse şi din două inele din oţel rezistent la temperaturi

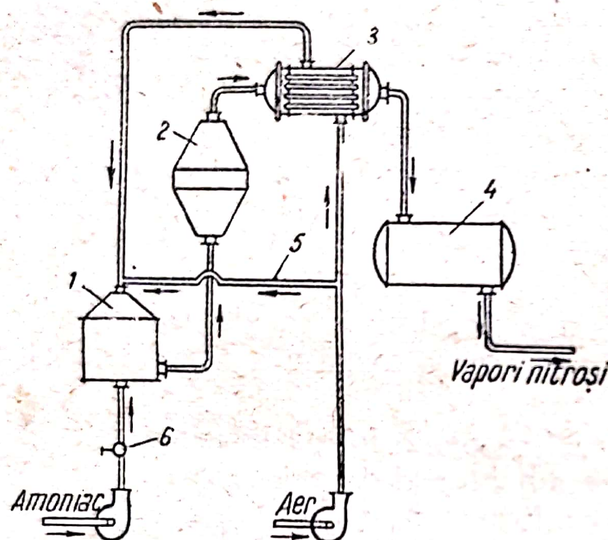


Fig. 139. Schema instalaţiei de oxidare a amoniacului la presiune atmosferică:

1 — amestecător; 2 — aparat de contact; 3 — schimbător de căldură; 4 — cazan de abur-recuperator; 5 — conductă de ocolire; 6 — întrerupător automat

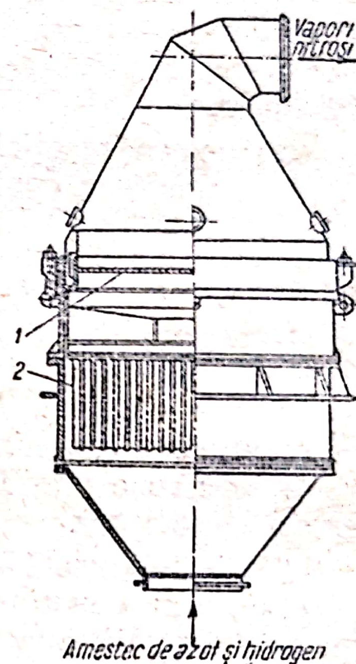


Fig. 140. Aparat de contact pentru oxidarea amoniacului la presiunea atmosferică:

1 — pînze catalitice de platină-rodiu; 2 — tuburi de material ceramic pentru filtrare

înalte, care le presează pe circumferinţă, se montează în partea cilindrică, centrală, a aparatului, în care se fixează cu ajutorul unor buloane rabatabile. În cazul unei astfel de construcţii, viteza gazului este aproape identică pe toată secţiunea aparatului, iar reacţia are loc în aceleaşi condiţii pe toată suprafaţa catalizatorului. Se construiesc aparate cu diametrul pînzelor de la 1 pînă la 3 m. În ultimul timp se preferă aparate mari. Aparatele de dimensiuni mari prezintă o serie de avantaje; în special, ele cedează mai puţină căldură în atmosferă, ceea ce permite să se reducă temperatura de preîncălzire a amestecului sau să se renunţe complet la preîncălzire. Este bine ca, la exterior, aparatele să fie acoperite cu un strat termo-izolant.

În aparatul descris, amestecul de aer şi amoniac intră pe la partea inferioară, trece prin filtrele poroase de material ceramic, prin sitele de platină. şi iese cu temperatura de 750 . . . 800 °C, prin partea superioară a aparatului. Trunchiul de con inferior se confecţionează din aluminiu, cilindrul — din fontă căptuşită cu aluminiu, iar trunchiul de con superior — din oţel rezistent la temperaturi înalte. La punerea în funcţiune a aparatului, sitele se încălzesc întîi cu o flacără de hidrogen sau de alcool. Îndreptînd curentul de gaz de jos în sus, sitele se încovoaie în sus; vibraţia

sitelor, în special atunci cînd au diametrul mare, intensifică uzura catalizatorului. Acest dezavantaj se înlătură, dirijind gazul de sus în jos.

Vaporii nitroși fierbinți se răcesc, în schimbătorul de căldură, la 500 ... 550 °C. În cazul utilizării unui cazan de abur, pentru 1 t de amoniac, oxidat în aparatul de contact, se obțin circa 2,5 t de abur cu presiunea de 8 ata. Gazele se răcesc, în cazanul de abur, la temperatura de minimum 190 ... 200 °C, pentru a se evita condensarea acidului azotic.

Toate conductele (de la ventilator pînă la aparatul de contact) se confecționează din aluminiu; țevile schimbătoarelor de căldură se confecționează din oțel crom-nichel, iar cele ale cazanului de abur pot fi confecționate din oțel carbon.

Un debit mult mai mare de abur se realizează prin reunirea aparatului de contact cu cazanul de abur, într-un singur agregat. În acest aparat, gazele trec prin catalizator de sus în jos, încălzind direct țevile cazanului de abur, montate în partea inferioară a aparatului. Căldura vaporilor nitroși se folosește, apoi, pentru încălzirea prealabilă a apei, în economizor, sau pentru preîncălzirea aerului care intră pentru a fi amestecat cu amoniacul. În primul caz, amestecul gazos intră încălzit în aparatul de contact și contactul are loc la o temperatură mai scăzută; ridicarea temperaturii se mai realizează prin creșterea conținutului în amoniac al amestecului. Se recurge, de asemenea, la îmbogățirea aerului cu oxigen, ceea ce permite ridicarea conținutului în amoniac al amestecului la 12%, fără a modifica în sens defavorabil raportul dintre oxigen și amoniac.

Pentru fabricarea bioxidului de azot și a acidului azotic concentrat prin sinteză directă, este de dorit să se obțină vapori nitroși cu un conținut mare în oxid de azot. In acest scop, pentru oxidarea amoniacului este necesar să se folosească oxigen, iar nu aer. Conținutul în amoniac al unui astfel de amestec gazos trebuie să fie mai mic decît cel care prezintă pericol de explozie. Acestei condiții îi corespunde amestecul cu circa 12% amoniac, în care caz se stabilește temperatura optimă. Vaporii nitroși conțin circa 11,3% oxid de azot, 71% oxigen, restul fiind vapori de apă și o cantitate foarte mică de azot (azotul format la oxidarea amoniacului cum și azotul care se află în oxigenul tehnic). După răcire, gazul acesta se amestecă din nou cu amoniac, pînă la un conținut în amoniac de circa 12% și se trimite în al doilea aparat de contact. Intre primul și cel de al doilea aparat de contact, gazul trebuie răcit la temperatura care reprezintă temperatura optimă de contact (circa 800 °C). În al doilea aparat de contact se obțin vapori nitroși, care conțin 20% oxid de azot. După al treilea aparat de contact, astfel cum rezultă din calcul, conținutul în oxid de azot crește la 26%, iar conținutul în oxigen scade la 30%. După separarea vaporilor de apă, sub formă de acid azotic foarte diluat, se poate obține un gaz cu circa 46% oxid de azot (restul fiind oxigen și o cantitate foarte mică de azot).

La o asemenea conducere a procesului, amoniacul, în a doua și a treia treaptă, se oxidează, în prezența unor cantități destul de mari de oxid de azot, dar acest lucru nu are o influență esențială asupra desfășurării reacției și nu scade randamentul de oxid de azot.

Oxidarea amoniacului cu oxigen se poate realiza și într-o singură treaptă, dacă se utilizează amestec de amoniac și oxigen în raportul 1 : 1,9, apoi se diluează cu vapori de apă, astfel încît amoniacul să reprezinte circa 13%. Cele mai bune randamente de oxid de azot se obțin la această compoziție a amestecului de amoniac și oxigen. După contact, amestecul trebuie răcit repede, pentru condensarea vaporilor de apă.

În cazul dat, are o deosebită importanță menținerea conținutului constant în vapori de apă al amestecului, deoarece o mică scădere a acestuia (și, deci, mărirea corespunzătoare a conținutului în amoniac) duce la formarea de amestecuri explozive. Menținerea unui conținut constant în vapori de apă se asigură în felul următor. Sub sitele de contact se montează o sită metalică, peste care trece în permanență apă distilată. Amestecul gazos, trimis de jos în sus, reține, prin presiunea sa, stratul de apă pe sită; stratul de apă se încălzește, prin radiație, la 85 °C. Conținutul în vapori de apă al

gazului trecut printr-un astfel de strat se menţine automat în limitele stabilite. Pentru ca picăturile de apă antrenate să nu cadă pe catalizator, în drumul gazului se montează o umplutură din inele de porţelan.

Instalaţia pentru oxidarea amoniacului la presiuni înalte. În fig. 141 este redată schema instalaţiei care lucrează la presiunea de 8—10 ata. Aerul, în prealabil purificat în filtrul *1*, este comprimat în compresorul *2*, la presiunea indicată mai sus. Este raţional să se folosească turbocompresoare, în care aerul nu este impurificat cu uleiuri de uns, iar căldura care se degajă la comprimarea gazului poate fi utilizată (aerul se încălzeşte în turbocompresor la circa 130 °C). Aerul comprimat trece prin colectorul de gaze *3*, prin schimbătorul de căldură *4*, în care este preîncălzit de vaporii nitroşi la 300...350 °C, şi prin amestecătorul *10*, în care se amestecă cu amoniacul.

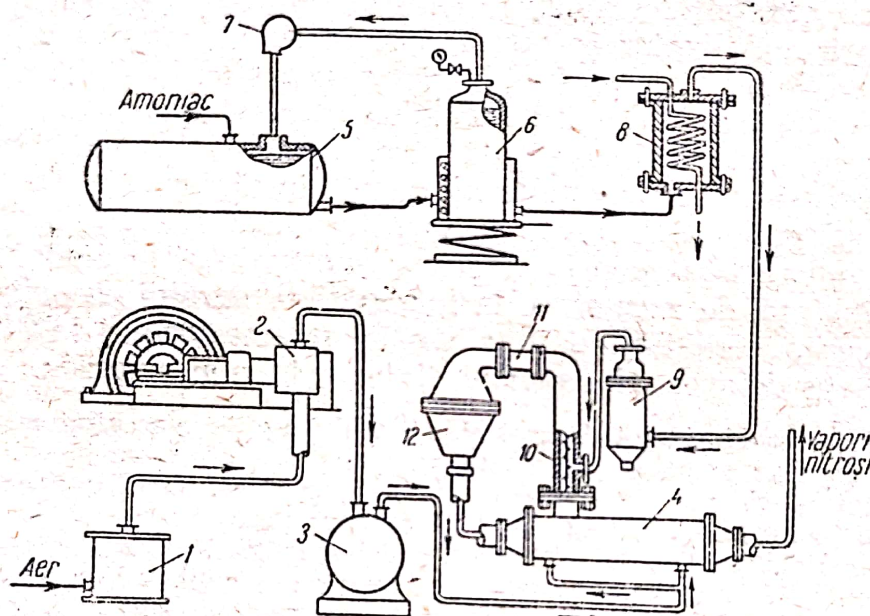


Fig. 141. Schema instalaţiei de oxidare a amoniacului la presiuni înalte: *1* — filtru; *2* — compresor; *3* — colector; *4* — schimbător de căldură; *5* — rezervor pentru amoniac lichid; *6* — vas pentru cîntărirea amoniacului; *7* — pompă; *8* — evaporator; *9* — filtru; *10* — amestecător; *11* — filtru construit din tuburi poroase; *12* — aparat de contact

Dacă în secţia de acid azotic intră amoniac lichid, în felul arătat pe schemă, atunci, din rezervorul *5*, el este trecut, prin vasul de cîntărire *6*, în evaporatorul *8*. Pompa *7* aspiră amoniacul gazos din vasul *6* şi îl refulează în rezervor. Pentru determinarea consumului de amoniac, vasele de cîntărire se cîntăresc periodic. Amoniacul lichid se încălzeşte cu abur indirect şi gazul, cu presiunea determinată de temperatura de evaporare, trece, prin filtrul *9*, în amestecătorul *10*. Evaporatorul este înzestrat cu o ţeavă de evacuare, prin care se goleşte periodic apa amoniacală adunată pe fund. În cazul scăderii presiunii aburului care intră în serpentina evaporatorului, sau în cazul opririi alimentării cu aer, evaporatorul se decuplează automat.

Amestecul gazos din amestecătorul *10*, avînd temperatura de 280...350 °C, trece, prin filtrul *11*, construit din tuburi de material ceramic, în aparatul de contact *12*.

Gazele fierbinţi din aparatul de contact intră în schimbătorul de căldură *4*, unde se răcesc la circa 450 °C. După schimbătorul de căldură se poate monta un cazan de abur (recuperator).

Aparatul de contact pentru funcționare la presiune înaltă (fig. 142) este compus din două trunchiuri de con, unite la baza lor. În partea centrală a aparatului sînt montate, orizontal, 16—18 site de platină. Gazele trec prin aparat de sus în jos. Se confecționează aparate avînd diametrul sitelor pînă la 1 m. Partea superioară a aparatului de contact (prin care trece amestecul încălzit de amoniac și aer) și amestecătorul se confecționează din nichel, ceea ce exclude posibilitatea disocierii amoniacului încălzit. Partea inferioară a aparatului de contact se confecționează din oțel-crom și se răcește la exterior cu apă.

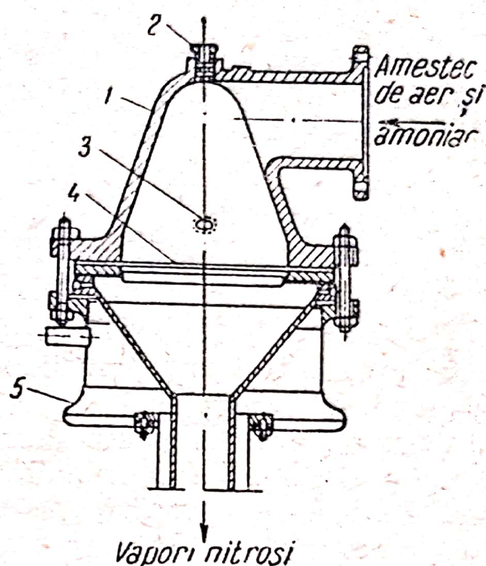


Fig. 142. Aparat de contact pentru oxidarea amoniacului la presiune înaltă: *1* — capacul aparatului; *2* — vizor; *3* — fereastră pentru aprindere; *4* — site de platină; *5* — manta de apă

La oxidarea amoniacului la presiune înaltă, consumul de platină se mărește considerabil, fără ca prin aceasta să se mărească randamentul de oxid de azot.

Mărirea capacității de producție a aparatului nu prezintă avantaje deosebite, deoarece, în cazul unei viteze mari a reacției, aparatele pentru oxidarea amoniacului la presiunea atmosferică au și ele dimensiuni mici. Totuși, oxidarea amoniacului la presiune înaltă s-a răspîndit destul de mult în industrie, deoarece, la ridicarea presiunii, viteza de oxidare a oxidului de azot crește mult. Comprimarea aerului reprezintă o problemă mai simplă decît comprimarea vaporilor nitroși care conțin oxizi de azot și vapori de apă.

În cazul instalațiilor care funcționează la presiune înaltă, pentru micșorarea consumului de energie, la comprimarea aerului se utilizează energia gazelor evacuate; pe un același ax cu turbocompresorul se montează o turbină în care intră gazele evacuate, calde. În felul acesta se recuperează pînă la 40% din energie. Preîncălzirea gazelor se face cu abur sau cu vapori nitroși fierbinți, aceasta avînd ca scop principal să preîntîmpine condensarea acidului azotic în turbină.

3. PRELUCRAREA VAPORILOR NITROȘI ÎN ACID AZOTIC DILUAT

Prelucrarea vaporilor nitroși în acid azotic cuprinde o serie de reacții. Ele sînt bine studiate, ceea ce permite ca procesele tehnologice să se proiecteze pe bază de date fizico-chimice.

Vaporii nitroși, obținuți prin oxidarea cu aer a amoniacului, conțin circa 10—11% oxid de azot, azot, oxigen și vapori de apă.

Oxidul de azot NO este un gaz incolor care se lichefiază, la presiunea atmosferică, la —151,4 °C, transformîndu-se într-un lichid incolor. Temperatura critică a oxidului de azot este de —92,9 °C, iar presiunea critică — de 64,6 ata. Oxidul de azot nu reacționează cu apa; solubilitatea lui în apă este redusă (74 ml/l la 0 °C și 47 ml/l la 20 °C).

Oxidarea oxidului de azot

Echilibrul de reacție al oxidării oxidului de azot. Oxidul de azot se oxidează cu oxigenul cu formarea de bioxid de azot:



$$2NO + O_2 = 2NO_2 + 26\,920 \text{ cal.}$$

La scăderea temperaturii și ridicarea presiunii, echilibrul sistemului se deplasează în sensul formării de bioxid de azot. Valorile constantei de echilibru a reacției de oxidare a NO sînt următoarele:

Temperatura, °C...	20	100	200	300	400	500	600	700	800	900
$K_p = \frac{p^2_{NO} \cdot p_{O_2}}{p^2_{NO_2}}$ ...	$8{,}07 \cdot 10^{-15}$	$5{,}50 \cdot 10^{-9}$	$1{,}35 \cdot 10^{-5}$	$2{,}22 \cdot 10^{-3}$	0,081	1,18	9,15	47,1	177	662

Din aceste date rezultă că pînă la 100...150 °C oxidul de azot poate fi, practic, oxidat complet la bioxid de azot, care nu se disociază la aceste temperaturi. Dimpotrivă, la o temperatură peste 800...900 °C, practic, bioxidul de azot se poate descompune complet, iar oxidarea oxidului de azot nu are loc. În intervalul de temperatură 150...800 °C, la presiunea atmosferică sau apropiată de aceasta, oxidarea oxidului de azot este o reacție reversibilă. De exemplu, dacă amestecul inițial conține 8,55% NO și 7,34% O_2 și se găsește la presiunea atmosferică, atunci, în funcție de temperatură, sînt posibile următoarele grade de oxidare a NO:

Temperatura, °C	230	300	425	500	670
Gradul de oxidare a NO, %	95	80	37	19	5

Viteza de oxidare a oxidului de azot. Reacția de oxidare a oxidului de azot cu oxigenul este una dintre puținele reacții de gradul trei. Ecuația vitezei de reacție, pentru temperatura la care se poate neglija reacția inversă, are aspectul:

$$\frac{d\,[NO_2]}{d\tau} = k\,[NO]^2[O_2]$$

în care:

k este constanta vitezei de reacție;
τ — timpul.

Formulele din paranteze reprezintă concentrațiile curente ale componenților reacției.

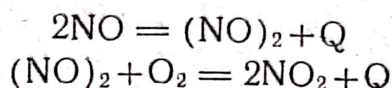
Reacția aceasta are particularitatea că viteza ei se micșorează cu ridicarea temperaturii. La 0 °C reacția se desfășoară de 12 ori mai încet, iar la 300 °C de 30 ori mai încet, decît la —130 °C.

Mai jos se redau valorile constantelor vitezei de reacție (dimensiunea $cm^6/mol \cdot s$) și ale coeficienților ei termici:

Temperatura, °C	0	30	60	90	140
$k_c \cdot 10^9$	8,94	7,06	5,58	4,51	3,98
$\frac{k_{(t+10)}}{k_t}$	0,912	0,932	0,949	0,963	0,973

Coeficientul termic al constantei vitezei de reacție $\frac{k_{(t+10)}}{k_t}$ are valoare mai mică decît unitatea, mărindu-se întrucîtva, cu ridicarea temperaturii.

Mecanismul de oxidare a oxidului de azot prezintă un mare interes. S-au propus citeva ipoteze pentru lămurirea desfăşurării în timp a acestei reacţii. Se poate imagina că reacţia se compune din două trepte, la care participă un produs intermediar, dimerul oxidului de azot:



$$2NO = (NO)_2 + Q$$
$$(NO)_2 + O_2 = 2NO_2 + Q$$

Prima reacţie se desfăşoară foarte repede, practic instantaneu; viteza celei de a doua reacţii (bimoleculare) poate fi exprimată prin ecuaţia:

$$\frac{d\,[NO_2]}{d\tau} = k'\,[(NO)_2]\,[O_2]$$

şi ea creşte cu ridicarea temperaturii.

Constanta de echilibru a primei reacţii $K = \frac{[NO]^2}{[(NO)_2]}$ creşte cu ridicarea temperaturii, deoarece reacţia este exotermică. Transformînd ecuaţia de mai sus a vitezei de reacţie, se obţine:

$$\frac{d\,[NO_2]}{d\tau} = \frac{k'}{K}\,[NO]^2\,[O_2]$$

În această ecuaţie, $\frac{k'}{K} = k$ (k fiind constanta vitezei de oxidare a oxidului de azot). Admiţînd că valoarea constantei de echilibru K creşte, cu ridicarea temperaturii, mai intens decît valoarea k', rezultă că valoarea lui k se micşorează cu ridicarea temperaturii.

Datorită faptului că oxidarea oxidului de azot decurge după ecuaţia de ordinul trei, presiunea are o influenţă excepţional de mare asupra vitezei de reacţie. Timpul (τ) necesar pentru ca să reacţioneze 50% din substanţele iniţiale, reprezintă:

pentru reacţii de ordinul întîi

$$\tau = \ln\frac{2}{k}$$

pentru reacţii de ordinul al doilea

$$\tau = \frac{1}{ka}$$

pentru reacţii de ordinul al treilea

$$\tau = \frac{3}{2\,ka^2}$$

în care:

k este constanta vitezei de reacţie;
a — concentraţia iniţială a substanţelor iniţiale, în mol/l (se consideră că substanţele iniţiale sînt luate în raporturi stoechiometrice).

Deoarece la o compoziţie iniţială dată a amestecului gazos concentraţia substanţelor care reacţionează este direct proporţionată cu presiunea, τ nu depinde de presiune în cazul reacţiilor de primul ordin, este invers proporţional cu presiunea pentru reacţiile de ordinul al doilea şi *invers proporţional cu pătratul presiunii* pentru reacţiile de *ordinul* al treilea. Această regulă este valabilă pentru orice grad de transformare a substanţelor iniţiale.

Timpul necesar pentru oxidarea oxidului de azot pînă la un anumit grad, la presiunea de 10 ata, este de 100 ori mai mic, iar la presiunea de 50 ata de 2 500 ori mai mic, decît la presiunea atmosferică.

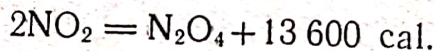
Volumul aparatului necesar pentru prelucrarea unei anumite cantități de amestec gazos, în cazul menținerii gazului în aparat timp de τ s, la presiunea atmosferică, este $W\tau$, în care W este debitul pe secundă al gazului, la presiunea atmosferică. Dacă presiunea se ridică la P at și reacția se desfășoară după ecuația de ordinul trei, volumul aparatului, necesar pentru prelucrarea aceleași cantități de gaz, la aceeași temperatură, va fi:

$$\frac{W}{P} \cdot \frac{\tau}{P^2}$$

adică, volumul aparatului este invers proporțional cu presiunea la puterea a treia. Aceasta înseamnă că, la presiunea de 10 at, el este de 1 000 ori mai mic, iar la o presiune de 50 at, de 125 000 ori mai mic, decît la presiunea atmosferică. Așadar, prin folosirea unei presiuni relativ joase, se poate accelera foarte mult reacția de oxidare a oxidului de azot, mărindu-se, totodată, capacitatea de producție a aparaturii.

Oxidarea oxidului de azot cu oxigenul este accelerată de prezența unor substanțe, ca silicagelul sau cărbunele vegetal. Acest fapt indică posibilitatea desfășurării unei reacții eterogene. S-au întreprins o serie de încercări de utilizare a unor asemenea „catalizatori“ în industrie, dar ei nu au dat efectul scontat, probabil din cauza dificultății de a înlătura influența otrăvitoare a vaporilor de apă.

Polimerizarea bioxidului de azot. La oxidarea oxidului de azot, gazul se colorează treptat în roșu-brun, culoare proprie bioxidului de azot. Această culoare se intensifică pe măsura formării de bioxid de azot; prin răcirea ulterioară a gazului, culoarea slăbește din nou, datorită procesului de polimerizare a bioxidului de azot, care are loc conform ecuației



$$2NO_2 = N_2O_4 + 13\,600 \text{ cal.}$$

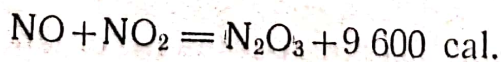
Valorile constantei de echilibru ale reacției de polimerizare $K_p = \frac{p^2_{NO_2}}{p_{N_2O_4}}$ sînt următoarele:

Temperatura, °C...	0	20	40	60	80	100
K_p....................	0,017 9	0,098 6	0,435	1,607	5,129	14,26

Din aceste date rezultă că la 0 °C echilibrul este considerabil deplasat spre formarea dimerului, iar la 100 °C, dimpotrivă, spre formarea monomerului. Ca exemplu, se indică rezultatele calculului pentru cazul cînd în gazul inițial, care se află la presiunea atmosferică, se găsește 5% NO_2. La 0 °C se polimerizează 71% NO_2, la 30 °C — 28%, iar la 62 °C — numai 5%. Ridicarea presiunii deplasează echilibrul în sensul formării dimerului.

Practic, echilibrul se stabilește instantaneu. Se poate considera că în intervalul de temperatură de la 0 pînă la 100 °C există totdeauna un amestec de NO_2 și N_2O_4 în echilibru.

Formarea trioxidului de azot. Oxidul de azot reacționează cu bioxidul de azot, formînd trioxid de azot:



$$NO + NO_2 = N_2O_3 + 9\,600 \text{ cal.}$$

Echilibrul se deplasează spre dreapta, în cazul cînd se ridică presiunea și se reduce temperatura. Astfel, la o presiune parțială a amestecului de oxizi de azot de 0,05 ata, conținutul în trioxid de azot nedisociat reprezintă 3,6% la 0 °C, 0,5% la 50 °C și 0,1% la 75 °C. La presiunea parțială de 0,8 ata, valorile corespunzătoare sînt 15,6%, 5,0% și 1,0%.

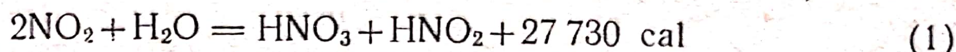
Practic, reacția decurge instantaneu.

Din datele indicate mai sus rezultă că trioxidul de azot, conținut în vaporii nitroși, este mic.

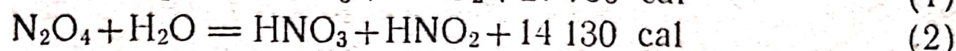
Pentoxidul de azot nu se formează în condițiile procesului de fabricare a acidului azotic; el poate fi obținut din tetroxid de azot prin oxidare cu ozon.

Reacția dintre oxizii de azot și apa

Bioxidul de azot reacționează cu apa, formînd acizii azotic și azotos:

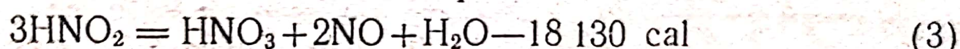


$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2 + 27\,730 \text{ cal} \qquad (1)$$



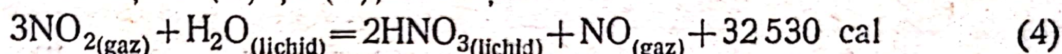
$$N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2 + 14\,130 \text{ cal} \qquad (2)$$

Acidul azotos este nestabil și se descompune:



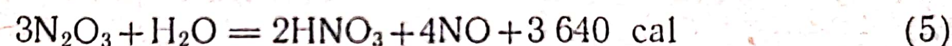
$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O - 18\,130 \text{ cal} \qquad (3)$$

Însumînd ecuațiile (1) și (3), se obține:



$$3NO_{2(gaz)} + H_2O_{(lichid)} = 2HNO_{3(lichid)} + NO_{(gaz)} + 32\,530 \text{ cal} \qquad \mathbf{(4)}$$

Trioxidul de azot formează cu apa acid azotos, care se descompune conform ecuației (3). Se obține, ca rezultat:



$$3N_2O_3 + H_2O = 2HNO_3 + 4NO + 3\,640 \text{ cal} \qquad (5)$$

Deoarece viteza de reacție a trioxidului de azot cu apa este mică, ecuația (5) coincide, practic, cu ecuația (4):



$$3NO_2(+3NO) + H_2O = 2HNO_3 + NO(+3NO)$$

La scăderea temperaturii și la ridicarea presiunii, echilibrul reacției (4), se deplasează în sensul formării de acid azotic. Pe măsură ce reacția se desfășoară, conținutul în acid azotic din soluția apoasă crește. Cu cît concentrația soluției este mai mare, celelalte condiții fiind identice, cu atît o cantitate mai mică din bioxidul de azot din gaz poate intra în reacție.

La absorbția oxizilor de azot în soluții apoase de acid azotic, în gaze se găsește atît bioxid de azot, cît și oxid de azot. Gradul de transformare a bioxidului de azot în acid azotic depinde, de asemenea, de raportul dintre NO_2 și NO din faza gazoasă.

Constanta de echilibru $K_p = \frac{p_{NO} \cdot p^2_{HNO_3}}{p^3_{NO_2} \cdot p_{H_2O}}$ poate fi reprezentată ca produsul a două constante parțiale:

$$K_p = K_1 \cdot K_2$$

în care:

$$K_1 = \frac{p_{NO}}{p^3_{NO_2}}; \quad K_2 = \frac{p^2_{HNO_3}}{p_{H_2O}}$$

Valoarea celei de a doua constante parțiale este determinată de concentrația și de temperatura soluției apoase de acid azotic. La o anumită temperatură și concentrație a acidului, K_2 are o valoare constantă.

În fig. 143 este reprezentată variația lg K_1 în funcție de temperatură. Pentru soluții diluate de acid azotic, valoarea K_1 este mare, adică, practic, este posibilă o transformare completă a bioxidului de azot în acid azotic;

o soluție de acid azotic 60% leagă în mică măsură bioxidul de azot (valorile K_1 sînt mici); pe măsura scăderii temperaturii, valorile lui K_1 se măresc, adică procentul de bioxid de azot combinat devine mai mare.

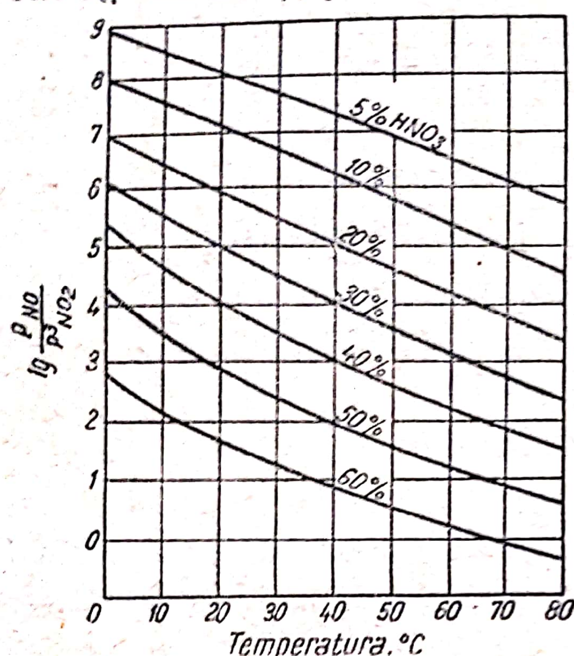


Fig. 143. Influența temperaturii asupra constantei de echilibru a reacției
$3NO_2+H_2O=2HNO_3+NO$
la o concentrație anumită a acidului

În tabela 30 sînt date gradele echilibrului la sfîrșitul reacției (calculate) dintre bioxidul de azot și apă, la 25 °C și la presiunea atmosferică.

Din datele tabelei 30 rezultă că o soluție de HNO_3 60% poate lega numai o fracțiune foarte mică de bioxid de azot. De obicei, în industrie nu se realizează echilibrul reacției, deoarece viteza ei scade repede, pe măsura apropierii de starea de echilibru. Viteza reacției bioxidului de azot cu apa crește cu ridicarea temperaturii; cum însă, în acest caz, echilibrul se deplasează spre stînga, acest factor poate servi numai în cazul în care, concomitent, se ridică și presiunea.

Pentru a accelera reacția dintre bioxid de azot și apă, trebuie mărite suprafețele de contact dintre faze, ceea ce se realizează prin umplerea aparatelor de contact cu materiale de umplutură.

Echilibrul și viteza procesului total de formare a acidului azotic. La alegerea condițiilor de conducere a procesului, în primul rînd trebuie să se țină seamă de influența acestor condiții asupra echilibrului oxizilor de

Tabela 30

Gradele de echilibru la epuizarea reacției dintre bioxidului de azot și apă, în funcție de concentrația acidului azotic și de conținutul în NO_2 al gazului

Conținutul în NO_2 al gazului	Gradul de absorbție al NO_2, %		
	10 % HNO_3	30 % HNO_3	60 % HNO_3
0,1	70,5	7,13	0,0
1,0	92,4	64,5	0,3
10	98,4	91,4	10,2
20	99,0	94,2	18,3

azot cu soluția apoasă de acid azotic. Din cele expuse mai sus rezultă că, prin prelucrarea la presiune atmosferică și temperaturi obișnuite a vaporilor nitroși obținuți prin oxidarea amestecului de amoniac și aer, se poate obține numai un acid azotic diluat (de 50%). Deplasarea echilibrului, prin scăderea temperaturii, dă rezultate neînsemnate, din cauza micșorării vitezei de reacție. La ridicarea presiunii la 5—10 at, concentrația acidului crește pînă la 60% HNO_3. Pentru a se obține, însă, un acid azotic concentrat, este necesară o presiune de 50—80 at. La această presiune, echilibrul

este complet deplasat în sensul formării de acid azotic, chiar la temperaturi mai înalte (50 . . . 80 °C).

Dacă procesul se realizează la presiunea atmosferică, iar vaporii nitroși se obțin prin oxidarea amestecului de amoniac și aer, treapta cea mai lentă a procesului va fi oxidarea oxidului de azot.

Volumul necesar al aparatelor de reacție este determinat de timpul necesar pentru decurgerea acestei reacții. Viteza ei se micșorează atît de mult la micșorarea conținutului în oxid de azot, încît, la obținerea acidului azotic, este rațional să se utilizeze numai circa 92% din cantitatea inițială de oxid de azot.

Pentru accelerarea reacției de oxidare a oxidului de azot, se reduce temperatura, deși prin aceasta se reduce viteza reacției bioxidului de azot cu apa. Scăderea temperaturii la 0 . . . 5 °C duce la o mărire destul de importantă a intensității funcționării aparatelor de reacție și la o oarecare creștere a concentrației acidului obținut.

Un alt procedeu de accelerare a reacției de oxidare a oxidului de azot constă în ridicarea presiunii. În acest scop, și nu pentru deplasarea, neimportantă ca mărime, a echilibrului reacției oxizilor de azot cu apa, s-au realizat procedeele de fabricare a acidului azotic la presiune de 5—10 ata. La o asemenea presiune, intensitatea procesului se mărește de zeci de ori, devenind posibilă ridicarea gradului de utilizare a oxidului de azot, pentru a se obține acid azotic pînă la 98%.

Un rezultat similar se obține folosind oxigenul pentru oxidarea amoniacului la presiunea atmosferică.

La presiunea de 50 at, viteza de oxidare a oxidului de azot devine mult mai mare decît viteza de reacție a bioxidului de azot cu apa. În aceste condiții, viteza întregului proces este determinată de ultima reacție. Pentru mărirea vitezei acestei reacții, se ridică temperatura la 70 . . . 80 °C.

În cazul cînd viteza întregului proces este limitată de viteza de oxidare a oxidului de azot, este logic ca oxidarea oxidului de azot să se facă simultan cu absorbția bioxidului de azot în apă. Oxidul de azot, care se separă la absorbția bioxidului de azot în apă, mărește conținutul normal în oxid de azot al vaporilor nitroși. De aceea, pentru oxidarea lui este necesar mai puțin timp decît la alternarea reacției de oxidare a oxidului de azot cu aceea de absorbție a bioxidului de azot în apă.

Scheme tehnologice de fabricare a acidului azotic diluat

Instalații care funcționează la presiunea atmosferică. Schema tipică a procesului este reprezentată în fig. 144. Vaporii nitroși se răcesc la 40 . . . 50 °C în răcitoarele *1*. În răcitoare se condensează cea mai mare parte a vaporilor de apă pe care îi conțin vaporii nitroși, iar oxidul de azot se oxidează, în parte, la bioxid de azot, care reacționează cu apă și formează acid azotic diluat (3—20%).

Vaporii nitroși, separați din condensat, trec, succesiv, prin șase pînă la nouă turnuri de absorbție *2*, în care au loc oxidarea oxidului de azot și reacția dintre oxizii superiori de azot cu apa. Turnurile conțin umpluturi și sînt stropite cu soluții apoase de acizi, care circulă în contracurent cu gazul. Soluțiile se scurg din turnuri în răcitoarele cu apă *3*, de aici în rezervoarele de colectare *4* și, prin pompare, sînt trimise înapoi în turnuri. În rezervorul ultimului turn intră continuu apă; aceasta se amestecă în

rezervor cu acidul de 5% care se scurge din turn. Din acest rezervor, acidul intră din nou pentru stropirea ultimului turn și se scurge, parțial, în rezervorul turnului precedent. La fel se conduce procesul și în celelalte turnuri. Așadar, acidul circulă din turn în turn, concentrația lui crește din ce în ce și în primul sau al doilea turn se obține un acid de producție, de 48—52%. Căldura de reacție se îndepărtează prin răcirea acidului care circulă în turnuri.

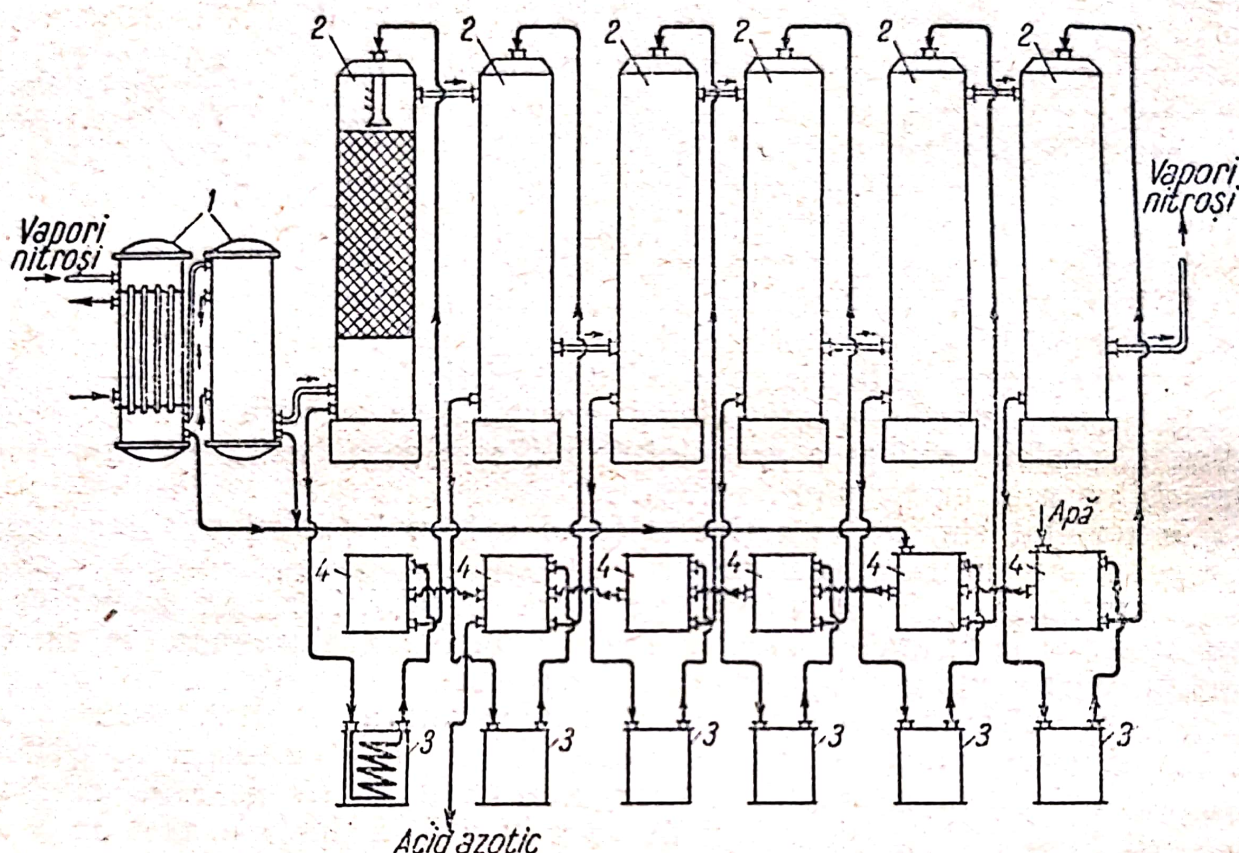


Fig. 144. Schema procesului de fabricare a acidului azotic la presiunea atmosferică: *1* — răcitoare de vapori; *2* — turnuri de absorbție; *3* — răcitoare de acid; *4* — rezervoare de colectare

În turnurile de absorbție se introduce aer suplimentar, într-o asemenea cantitate, încît în amestec să existe permanent un mic exces de oxigen, peste cel necesar reacției. Conform raporturilor stoechiometrice, pentru fabricarea acidului azotic prin prelucrarea amoniacului sînt necesari 2 mol de oxigen la 1 mol de amoniac, iar în amestecul de amoniac și aer se află 1,7—1,9 mol de oxigen (p. 359).

Oxigenul se ia într-un astfel de exces, încît, la sfîrșitul procesului de prelucrare a vaporilor nitroși, în amestecul gazos să existe minimum 2,5% oxigen.

Acidul din răcitoarele de vapori intră în acela dintre rezervoarele de colectare în care se găsește acidul de concentrație apropiată.

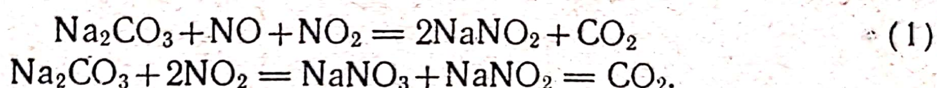
La presiunea atmosferică, din amestecul gazos se extrage cu ajutorul apei, în mod obișnuit, numai 92% din conținutul în oxizi de azot al gazului, însă și în aceste condiții aparatele de reacție trebuie să aibă un volum foarte mare. Astfel, pentru a prelucra 1 t de amoniac pe zi, aparatura trebuie să aibă un volum de 50—60 m³. Pentru obținerea unui randament mai mare de acid azotic, ar fi fost nevoie de volume de reacție imense, deoarece,

cu reducerea conţinutului în oxid de azot al gazului, viteza de oxidare scade foarte repede.

Turnurile se construiesc din materiale rezistente la acizi: oţel special crom-nichel, sau granit. Răcitoarele, rezervoarele de acid şi pompele, se confecţionează din oţeluri speciale: crom-nichel, crom, iar răcitoarele, de asemenea, din fontă silicioasă, rezistentă la acizi.

Capacitatea de producţie a turnurilor se măreşte cu scăderea temperaturii, prin folosirea amoniacului lichid pentru răcirea soluţiilor care circulă. Scăderea temperaturii cu 30 °C în turnuri duce la dublarea vitezei acestei reacţii, cum rezultă din compararea valorilor constantelor vitezei de oxidare a oxidului de azot.

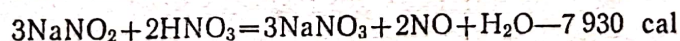
Absorbţia vaporilor nitroşi reziduali cu ajutorul alcaliilor. Pentru folosirea mai completă a oxizilor de azot, vaporii nitroşi din ultimul turn „de acid" se îndreaptă spre turnurile stropite cu soluţie de carbonat de sodiu. Aici au loc reacţiile:



$$Na_2CO_3 + NO + NO_2 = 2NaNO_2 + CO_2 \qquad (1)$$
$$Na_2CO_3 + 2NO_2 = NaNO_3 + NaNO_2 = CO_2.$$

In urma acestor reacţii are loc recuperarea oxidului de azot. De aceea, absorbţia cu alcalii, spre deosebire de cea cu apă, necesită o singură oxidare a oxidului de azot şi, conform ecuaţiei (1), această oxidare este suficient să fie dusă pînă la 50%. Pentru oxidarea oxidului de azot din vaporii nitroşi reziduali, este raţional ca după turnurile de acid să se monteze un turn de oxidare (v. pag. 421). In turnurile cu alcalii se absorb circa 8% din oxizii de azot, raportat la conţinutul total al acestora în vaporii nitroşi care intră la prelucrare; datorită acestui fapt, gradul de utilizare a oxizilor de azot se măreşte la 98%. Gazele din turnurile cu alcalii, conţinînd încă circa 0,2—0,3% oxizi de azot, sînt evacuate în atmosferă, cu ajutorul unui ventilator. Pentru a impurifica cît mai puţin atmosfera, este raţional ca aceste gaze să fie spălate, suplimentar, cu acid sulfuric. După purificarea corespunzătoare de oxizii de azot şi de oxigen, gazele de evacuare pot fi folosite pentru sinteza amoniacului sau a cianamidei de calciu.

Soluţiile de azotit şi azotat de sodiu (aşa-numitele soluţii azotit-azotat), obţinute în turnurile cu alcalii, se utilizează la fabricarea azotatului de sodiu (v. cap. XV). Ele conţin 250 g $NaNO_2$/l şi numai circa 50 g $NaNO_3$/l. De aceea, ele se tratează cu acid azotic 50%, pentru oxidarea azotitului de sodiu la azotat:



$$3NaNO_2 + 2HNO_3 = 3NaNO_3 + 2NO + H_2O - 7\,930 \text{ cal}$$

In acest caz, acidul azotic se reduce la oxid de azot; gazul obţinut este o sursă de oxid de azot concentrat. Adăugînd la acest gaz oxigen şi răcindu-l, se poate obţine bioxid de azot lichid.

Procesul se produce în aparate cu funcţionare discontinuă sau continuă. El are loc cu viteza necesară la temperatura de 80...100 °C. In aparatul cu funcţionare discontinuă, procesul durează 2—3 h, iar în cel cu funcţionare continuă, în cazul barbotării de aer prin lichid, reacţia se desfăşoară mult mai repede. Soluţiile obţinute, care conţin o cantitate foarte mică de acid azotic în exces, se neutralizează cu alcalii şi se concentrează prin evaporare. După aceea, cristalele de azotat de sodiu se separă din soluţiile mamă, prin centrifugare.

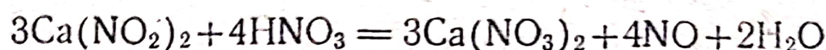
Captarea vaporilor nitroşi cu soluţii de hidroxid de sodiu sau de carbonat de sodiu poate fi efectuată astfel, încît în leşii să se găsească aproape numai azotit de sodiu. Acest rezultat se obţine în cazul cînd conţinutul în oxid de azot al vaporilor nitroşi este de circa patru ori mai mare decît conţinutul în bioxid de azot. In acest caz, viteza reacţiei dintre alcalii şi trioxidul de azot întrece într-atît viteza reacţiei dintre alcalii şi bioxidul de azot, încît se obţine o soluţie cu un conţinut de maximum 2—3% $NaNO_3$,

raportat la conţinutul în $NaNO_2$. Pentru fabricarea azotatului de sodiu, se utilizează vaporii nitroşi provenind direct din aparatele pentru oxidarea amoniacului. Leşia se concentrează şi se supune cristalizării.

Acest procedeu, propus de D. M. Muretov încă în anul 1871, a înlocuit, o dată cu dezvoltarea producţiei de acid azotic, vechiul procedeu de obţinere a azotitului de sodiu prin topirea azotatului de sodiu cu plumb.

Azotitul de sodiu se foloseşte la fabricarea a numeroase substanţe organice.

Pentru extragerea oxizilor de azot din gazele evacuate din turnurile de acid, în locul carbonatului de sodiu se utilizează şi lapte de var, care este mult mai ieftin. În acest caz se obţine un amestec de azotit şi azotat de calciu. Varul este foarte puţin solubil în apă, astfel că poate înfunda umplutura turnurilor. De aceea, turnurile de absorbţie se umplu cu grătare.
Prelucrarea azotitutului de calciu în azotat după reacţia



$$3Ca(NO_2)_2+4HNO_3=3Ca(NO_3)_2+4NO+2H_2O$$

se efectuează în aparate cu funcţionare continuă, la 80 °C, şi necesită un exces de acid azotic.

În turnurile de acid, capacitatea de producţie scade începînd de la capul instalaţiei spre coadă: în ultimele trei turnuri (în direcţia de avansare a gazului) se formează numai circa 15—20% acid, raportat la cantitatea totală produsă de instalaţie. Acest fapt se explică prin caracterul lent al oxidării oxidului de azot în aceste turnuri, datorită conţinutului redus în oxid de azot al gazelor. De aceea, uneori, numai 75—80% din oxizii de azot se transformă în acid azotic, restul cantităţii de oxizi de azot fiind absorbită în lapte de var. Astfel, capacitatea de producţie a turnurilor de acid se măreşte de circa două ori. În afară de aceasta, prin prelucrarea leşiilor alcaline rezultă o cantitate de gaze bogate în oxizi de azot şi cu un conţinut foarte redus în bioxid de carbon (circa 7%). Acest gaz poate fi folosit pentru obţinerea bioxidului de azot şi a acidului azotic concentrat, prin sinteză directă.

Instalaţii care funcţionează la presiune înaltă. În fig. 145 este reprezentată schema tip a procesului de fabricare a acidului azotic diluat, la presiune înaltă. Vaporii nitroşi, fierbinţi, intră, la presiunea de 5—10 at, în răcitorul-condensator cu apă *1*, în care se răcesc la circa 40 °C. Deoarece gazele se găsesc la presiune înaltă, oxidarea oxidului de azot are loc repede în condensator. Echilibrul reacţiei dintre bioxidul de azot şi apă se deplasează în sensul formării de acid azotic şi în condensator se obţine un acid azotic de 50—60%, care se evacuează în rezervor, ca produs comercial, sau intră în coloana de absorbţie, pentru concentrare ulterioară.

Oxidarea oxidului de azot şi reacţia dintre bioxidul de azot şi apă are loc în coloana de absorbţie *2*, în care, pe la partea inferioară intră vaporii nitroşi din condensator, iar pe la partea superioară intră apă.

Coloanele de absorbţie se construiesc după tipul celor de rectificare, cu talere orizontale, înzestrate cu tuburi de scurgere pentru acid şi cu tuburi pentru trecerea gazului; ultimele sînt acoperite cu clopoţei, a căror margine este tăiată astfel, încît să se formeze ferestre dreptunghiulare. Pe talere se menţine un nivel constant al lichidului. Gazele trec prin ferestrele clopoţeilor, barbotează prin stratul de acid, şi intră apoi pe talerul următor. Pe talere are loc reacţia bioxidului de azot cu apa, iar între talere — oxidarea oxidului de azot. Evacuarea căldurii de reacţie se face

cu ajutorul răcitoarelor, alcătuite din serpentine cu apă, montate pe talerele coloanei.

Toată aparatura este executată din oțel cu crom sau oțel crom-nichel.

Datorită presiunii înalte, volumul coloanei pentru producția unei tone de amoniac pe zi reprezintă numai 2—3 m³, adică de 40—50 de ori mai puțin decît în instalația care funcționează la presiunea atmosferică. Folosirea oxizilor de azot se mărește pînă la 98%, concentrația acidului crește pînă la 60—62% și se simplifică mult deservirea instalației. Capacitatea de producție a instalației poate fi mărită și mai mult, folosind răcirea cu amoniac. Investițiile de capital pentru construirea instalației care funcționează la presiune sînt puțin mai mici decît cele necesare construirii instalației de aceeași capacitate, care funcționează la presiunea atmosferică; consumul de oțeluri speciale se micșorează la jumătate. Totuși, instalația care funcționează la presiune are dezavantaje mari, în comparație cu cea care funcționează la presiunea atmosferică: pierderi mai mari de catalizator și consum mare de energie electrică. Consumul de energie electrică poate fi redus, de exemplu, dacă gazele evacuate sînt îndreptate, după preîncălzire, într-o turbină situată pe același ax cu compresorul care alimentează instalația, cu aer.

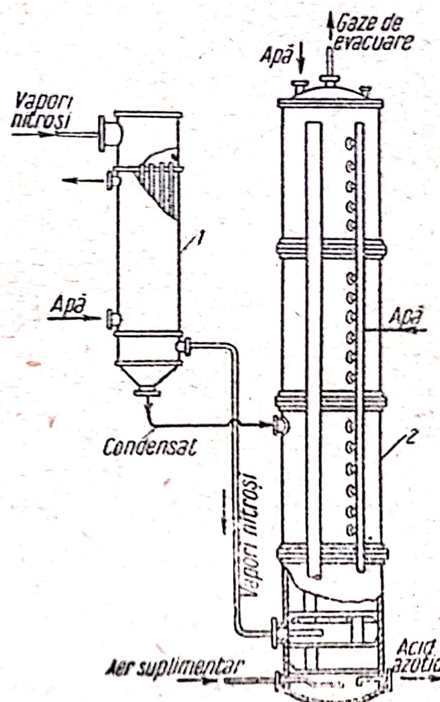


Fig. 145. Schema procesului de fabricare a acidului azotic la presiune înaltă: 1 — răcitor; 2 — coloană de absorbție

Procedeul combinat de fabricare a acidului azotic diluat. Există posibilitatea de a se realiza procesul combinat și anume efectuînd oxidarea amoniacului la presiunea atmosferică, urmată de absorbția oxizilor de azot la presiune înaltă. In felul acesta, presiunea mai înaltă se folosește numai în acea parte a instalației în care este eficace și nu acolo unde produce dezavantaje, mărind pierderile de catalizator.

Pentru realizarea unei instalații de acest tip a fost necesar să se rezolve problema metodelor de comprimare a vaporilor nitroși, deoarece trebuie să se aibă în vedere acțiunea corozivă a acidului azotic diluat. De aceea, compresorul se confecționează din oțeluri speciale și, afară de aceasta, temperatura gazelor, la intrarea lor în compresor, se menține la peste 50 °C, evitîndu-se astfel pătrunderea acidului în mașină.

Instalația funcționează în modul următor: oxidarea amoniacului se face la presiunea atmosferică; cum s-a arătat mai sus, vaporii nitroși se răcesc repede și se separă condensatul (acid azotic 3%); apoi, gazele se răcesc în al doilea răcitor, obținîndu-se un acid de circa 30%, și sînt aspirate cu ajutorul turbocompresorului. Tot aici vine și aerul suplimentar, necesar formării acidului azotic. Gazele, care se încălzesc, datorită comprimării și oxidării oxidului de azot, intră din turbocompresor în răcitorul-

condensator, în care se formează un acid de circa 60%, care se livrează ca produs comercial. Gazele intră apoi, pentru absorbţie, în turnul stropit pe la partea superioară cu condensatul obţinut în primul răcitor. Condensatul din al doilea răcitor se introduce în turnul care conţine un acid corespunzător din punct de vedere al concentraţiei.

În ceea ce priveşte randamentul şi concentraţia acidului, instalaţia de acest tip este echivalentă cu instalaţia care funcţionează la presiune înaltă, însă nu prezintă dezavantajele ei şi anume, consumul mare de catalizator. În privinţa consumului de metal, ea ocupă locul intermediar între instalaţia care funcţionează la presiune înaltă şi cea care funcţionează la presiunea atmosferică.

4. CONCENTRAREA ACIDULUI AZOTIC

Bazele fizico-chimice ale procesului

Punctul de fierbere al acidului azotic anhidru este de 85,4 °C. Această cifră s-a obţinut prin extrapolare, deoarece acidul azotic anhidru se disociază la o temperatură mult mai joasă decît temperatura de fierbere, conform ecuaţiei:



$$4HNO_3 = 4NO_2 + O_2 + 2H_2O.$$

Soluţiile apoase de acid azotic reprezintă un sistem format din două lichide miscibile în orice proporţii. Punctul de fierbere al soluţiei de o anumită concentraţie are o valoare maximă; la presiunea atmosferică, punctul maxim de fierbere (121,9 °C) îl are soluţia de 68,4%. Deoarece vaporii acestei soluţii conţin, de asemenea, 68,4% HNO_3, amestecul cu această compoziţie este azeotrop şi prin distilare nu poate fi separat în componenţi.

Diagrama de fierbere a sistemului H_2O—HNO_3 la 760 mm col. Hg este reprezentată în fig. 146. Curba inferioară arată variaţia punctului de fierbere al lichidului, în funcţie de compoziţia sistemului, iar cea superioară — variaţia temperaturii de condensare a vaporilor, în funcţie de compoziţia sistemului. Din diagramă rezultă că dacă un acid azotic diluat, de exemplu de 50%, este supus distilării într-o coloană de rectificare, soluţia poate fi împărţită într-un amestec cu punct de fierbere constant, care conţine HNO_3 68,4% şi apă.

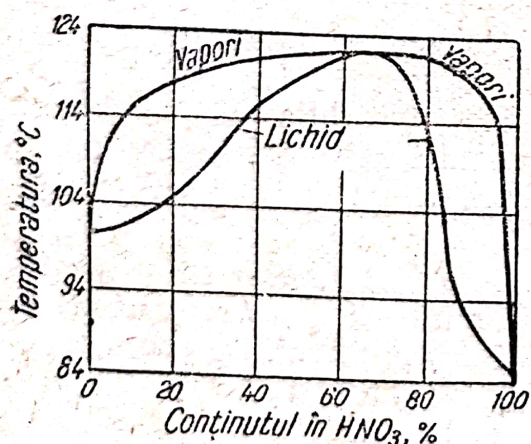


Fig. 146. Diagrama de fierbere a soluţiilor apoase de acid azotic, la presiunea atmosferică

Uneori, soluţiile diluate de acid azotic sînt concentrate în prealabil, obţinîndu-se, practic, un acid de 60—65%. Este logic ca operaţia de condensare prealabilă să fie realizată în vid, în scopul scăderii punctului de fierbere al soluţiei, deoarece oţelurile speciale sînt mai rezistente, faţă de soluţiile fierbinţi de acid, la temperaturi mai joase. Se recomandă, de exemplu, să se efectueze concentrarea la presiunea de 50—60 mm col. Hg (acestei presiuni îi corespunde un punct de fierbere de circa 70 °C). Con-

centrarea prealabilă are importanță în special în legătură cu folosirea soluției obținute pentru oxidarea oxidului de azot, în cazul sintezei directe a acidului azotic concentrat (v. mai jos).

Pentru a obține un acid concentrat (cu peste 68% HNO_3), distilarea se efectuează în prezența unor substanțe deshidratante, de exemplu acid sulfuric concentrat. În diagrama din fig. 147 este reprezentată compoziția vaporilor care se obțin la fierberea amestecului soluțiilor de acid azotic

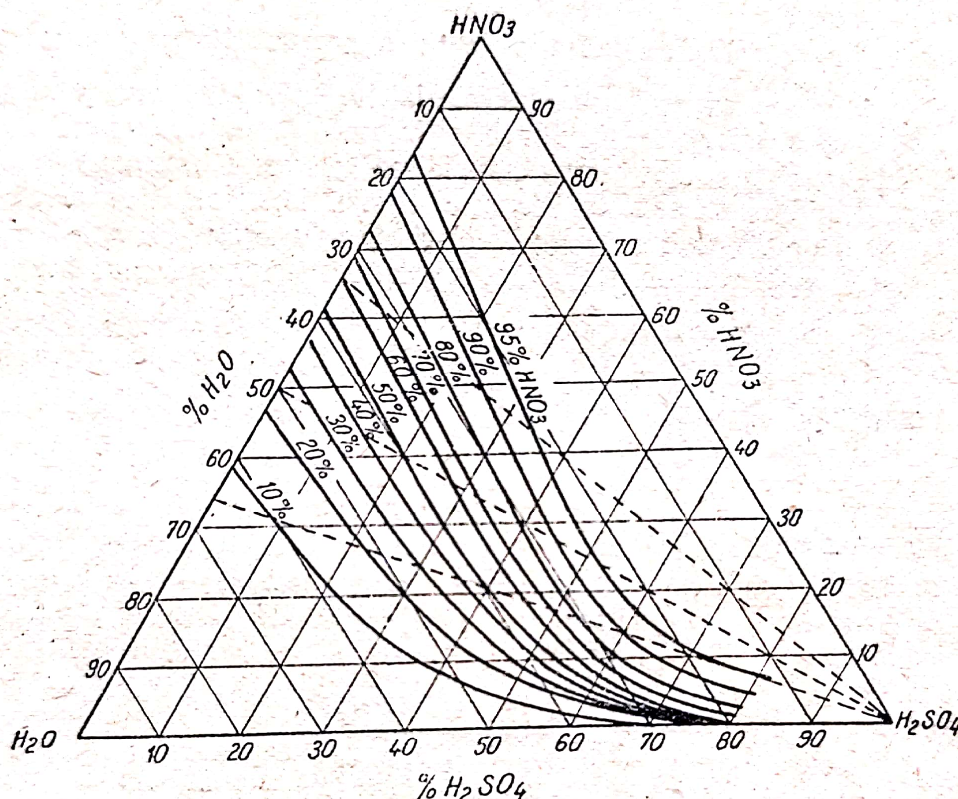


Fig. 147. Compoziția vaporilor amestecurilor ternare $HNO_3 — H_2O — H_2SO_4$

și acid sulfuric (sistemul $HNO_3—H_2O—H_2SO_4$). Pe diagramă sînt trasate curbele vaporilor cu compoziție constantă. Se vede că, pe măsură ce se mărește conținutul în H_2SO_4 al amestecului ternar, conținutul în HNO_3 al vaporilor crește, cu reducerea corespunzătoare a conținutului în H_2O.

Mai jos se calculează, ca exemplu, compoziția pe care trebuie să o aibă un amestec, în vederea obținerii unor vapori cu un conținut de 95% HNO_3. Pentru simplificare, se consideră concentrația inițială a acidului sulfuric egală cu 100%. Fie concentrația inițială a acidului azotic egală cu 35, cu 50 sau cu 65%. Vîrful H_2SO_4 se unește, prin drepte, cu punctele 35, 50 și 65 de pe latura opusă a triunghiului. Punctele situate pe aceste drepte dau compoziția amestecurilor ternare care conțin HNO_3 și H_2O în proporțiile date. Intersecțiile acestor drepte cu curba vaporilor cu conținut de 95% HNO_3 dau compozițiile amestecului ternar, indicate în tabela 31.

Prin urmare, pentru obținerea unei tone de acid azotic concentrat, din acid azotic 50%, este nevoie să se consume cel puțin 2,16 t de acid sulfuric 100%. În practică, consumul de acid sulfuric ajunge pînă la 4 t.

Amestecurile ternare prin evaporarea cărora se obține acid azotic 95% *Tabela 31*

Concentrația acidului azotic inițial, % HNO_3	Compoziția amestecului ternar, %			Raportul cantităților de H_2SO_4 100 % și HNO_3 100 %
	H_2SO_4	HNO_3	H_2O	
35	72	10	18	7,20
50	52	24	24	2,16
65	35	42	22,5	0,83

Schema tehnologică a concentrării

Acidul azotic se concentrează prin distilare în coloane cu talere 2 (v. fig. 148), confecționate din fontă silicioasă (fontă rezistentă la acizi, conținînd 14—18% Si). La temperaturi înalte, acest material este stabil față de amestecurile de acid azotic și sulfuric. Distilarea se efectuează și în coloane cu umplutură din inele; intensitatea funcționării acestor coloane este mai mare decît a celor cu talere, datorită rezistenței mai mici.

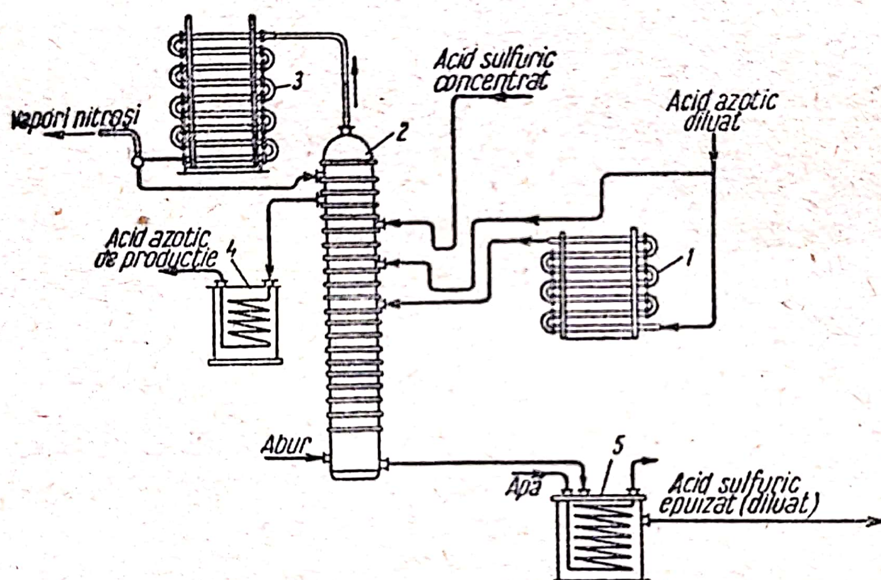


Fig. 148. Schema concentrării acidului azotic diluat:
1 — evaporator pentru acidul azotic diluat; 2 — coloană de concentrare; 3 — condensator; 4 — răcitor pentru acidul azotic concentrat; 5 — răcitor pentru acidul sulfuric epuizat

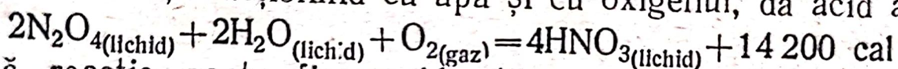
În coloane se creează un contracurent între vaporii soluției apoase de acid azotic și cei ai amestecului ternar lichid. În acest scop, pe unul din talerele superioare ale coloanei se introduce acid sulfuric concentrat; puțin mai jos se introduce acidul azotic diluat și, pe unul din talerele mijlocii, vaporii de acid azotic diluat. La partea inferioară a coloanei se introduce abur supraîncălzit (la temperatura de 180...200°C). Tot prin partea inferioară se evacuează acidul sulfuric epuizat (diluat). Pentru ca să conțină o cantitate minimă de acid azotic, concentrația lui nu trebuie să depășească 69% H_2SO_4. Acidul sulfuric se diluează atît cu apa introdusă o dată cu acidul azotic, cît și cu vaporii de apă care se condensează. În partea mijlocie a coloanei are loc procesul de distilare a amestecului ternar. Vaporii de acid azotic, care conțin o cantitate foarte mică de vapori de apă, se separă de picăturile de acid sulfuric pe talerele superioare ale coloanei (deasupra intrării acidului sulfuric concentrat) și intră în răci-

torul-condensator 3. Acidul care se condensează și care conține dizolvați oxizi de azot (formați în urma descompunerii acidului azotic) se reîntoarce pe talerul superior al coloanei, pentru suflare, și apoi se evacuează pentru răcire. Acidul sulfuric diluat este trimis, prin răcitor, sau direct în stare fierbinte, în secția de condensare a acidului sulfuric, unde este din nou concentrat.

Volumul mare al aparaturii de concentrare, necesitatea de a concentra cantități triple și cvadruple de acid sulfuric de recirculație, acțiunea agresivă a mediului asupra materialelor, dificultățile legate de construirea aparaturii și a exploatării ei — toate acestea au dus la elaborarea unei noi metode de fabricație a acidului azotic concentrat, așa-numita „metoda de sinteză directă" care, din punct de vedere tehnic și economic, este superioară metodei de distilare a amestecurilor ternare.

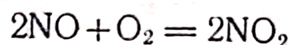
5. SINTEZA DIRECTĂ A ACIDULUI AZOTIC CONCENTRAT

Bioxidul de azot, reacționînd cu apa și cu oxigenul, dă acid azotic:

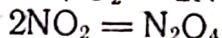


$$2N_2O_{4(lichid)}+2H_2O_{(lichid)}+O_{2(gaz)}=4HNO_{3(lichid)}+14\,200 \text{ cal}$$

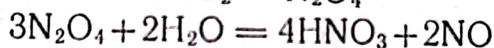
Această reacție poate fi considerată ca un rezultat al totalizării reacțiilor:



$$2NO+O_2=2NO_2$$



$$2NO_2=N_2O_4$$



$$3N_2O_4+2H_2O=4HNO_3+2NO$$

Pentru a deplasa echilibrul reacției bioxidului de azot cu apa și a obține acid azotic concentrat, legînd complet toată apa, presiunea trebuie ridicată la 50 at, luîndu-se un oarecare exces de bioxid de azot, în raport cu apa. Pentru a mări viteza reacției, temperatura se ridică la 70 . . . 80 °C.

Fabricarea bioxidului de azot lichid

Procesul de sinteză directă a acidului azotic concentrat include etapa intermediară de fabricare a bioxidului de azot lichid.

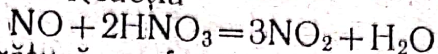
La presiunea atmosferică, bioxidul de azot fierbe la 21,5 °C. Temperatura de cristalizare este de —10,8 °C; urmele de apă, de trioxid de azot sau de acid azotic, scad foarte mult punctul de cristalizare.

Pentru obținerea bioxidului de azot din vapori nitroși, este necesar să se condenseze vaporii de apă conținuți în amestecul gazos, să se oxideze oxidul de azot pînă la bioxid și să se separe bioxidul de azot din amestecul gazos (în stare lichidă).

Condensarea vaporilor de apă. La fabricarea acidului azotic concentrat este nevoie numai de 0,5 mol de apă la 1 mol de oxid de azot, pentru sinteza acidului, și de o cantitate mică de apă, pentru a-l dilua la 98%. De aceea, vaporii nitroși trebuie răciți foarte repede, pentru condensarea celei mai mari părți a vaporilor de apă. Timpul de răcire trebuie ales astfel, încît oxidul de azot să nu se poată oxida la bioxid de azot, iar acesta din urmă să intre în reacție cu apa. La presiunea atmosferică, timpul de răcire al vaporilor nitroși de compoziție obișnuită trebuie să fie de 0,1—0,2 s. Răcitorul cu acțiune rapidă, destinat pentru acest scop, trebuie să aibă o suprafață de răcire cît mai mare, la un volum interior cît mai mic, și să nu prezinte rezistență mare la trecerea gazelor. Răcitoarele rapide se confecționează, de exemplu, din țevi cu diametrul interior de circa 20 mm.

Condensatul care se obține la presiunea atmosferică în răcitorul rapid este un acid azotic de 2—3%.

Oxidarea oxidului de azot. Pentru oxidarea oxidului de azot se utilizează adeseori acid azotic. Reacția



$$NO + 2HNO_3 = 3NO_2 + H_2O$$

descrisă mai sus, în legătură cu formarea acidului azotic, are loc în sensul oxidării oxidului de azot, la concentrații mari ale soluțiilor de acid azotic și la temperatură înaltă. Acidul azotic concentrat, cum și soluțiile care conțin minimum 75% HNO_3, oxidează oxidul de azot și la temperatura obișnuită, iar cele cu 50—60% acid azotic — numai la temperaturi mai înalte (peste 100 °C). Ca urmare a oxidării oxidului de azot, se formează apă și deci acidul azotic se diluează. Dacă soluția obținută nu poate fi folosită pentru un alt proces, este necesar ca aceasta să fie concentrată, pentru utilizarea ei din nou în instalația de sinteză directă. Pentru concentrarea acidului de 40—45% se poate aplica metoda de concentrare preliminară.

Condensarea bioxidului de azot. Bioxidul de azot poate fi separat din vaporii nitroși prin condensare sau prin dizolvare. Temperatura la care trebuie răciți vaporii nitroși, pentru ca bioxidul de azot să se condenseze, este determinată de presiunea lor parțială.

Pentru separarea bioxidului de azot din vaporii nitroși obținuți prin oxidarea amestecului de amoniac și aer la presiunea atmosferică, gazele trebuie răcite la circa —60 °C. La această temperatură, bioxidul de azot se separă în stare solidă. Această metodă a fost realizată în industrie în perioada primului război mondial, însă ea este foarte greoaie, deoarece sînt necesare temperaturi joase și cicluri alternante de congelare și de decongelare a produsului.

Separarea bioxidului de azot din gazele obținute la oxidarea amestecului de amoniac și oxigen este mult mai ușoară. Aceste gaze conțin oxid de azot, oxigen, azot în cantitate mică și vapori de apă. După condensarea masei principale a vaporilor de apă în răcitorul cu acțiune rapidă și după separarea acidului azotic foarte diluat care s-a format, gazul se răcește în condensatorul obișnuit, în care caz se formează un acid azotic de 60%, care poate fi folosit la sinteza acidului concentrat. În continuare, gazul se răcește la circa —10 °C, în răcitorul cu saramură, adică la o temperatură la care bioxidului de azot încă nu congelează. În felul acesta, se condensează cea mai mare parte a oxizilor de azot din gaz. Metoda necesită un consum mare de oxigen.

În instalațiile care funcționează la presiune înaltă, se poate obține bioxid de azot lichid, dacă vaporii nitroși se îndreaptă întîi în răcitorul cu acțiune rapidă. Aici se obține un condensat care conține HNO_3 30—35%. În al doilea răcitor, cu saramură, cu răcire la —10 °C, se condensează o parte din bioxidul de azot conținut în gaz, iar restul de oxizi de azot sînt folosiți la prepararea acidului azotic diluat.

Bioxidul de azot se poate obține mai simplu și cu randamente mai mari în instalațiile de fabricare a acidului azotic prin procedee combinate. În acest caz este suficient să se monteze un răcitor cu saramură, după turbocompresor.

Gazele care se degajă la prelucrarea cu acid azotic a leșiilor de azotiți-azotați (v. pag. 376) conțin oxizi de azot în cantitate mare. După oxidarea acestuia cu oxigen, bioxidul de azot format se poate condensa aproape

în întregime, prin răcire la —10 °C. Pentru oxidarea oxidului de azot, în loc de oxigen se poate folosi acid azotic.

Extragerea bioxidului de azot prin dizolvare. Ca solvenți ai bioxidului de azot se pot folosi acidul azotic și acidul sulfuric concentrat. Bioxidul de azot și acidul azotic formează un sistem cu o miscibilitate limitată în stare lichidă. In fig. 149, curba *1* reprezintă miscibilitatea bioxidului de azot lichid cu acidul azotic anhidru, iar curba *2* — miscibilitatea bioxidului de azot lichid cu soluția apoasă de acid azotic conținînd HNO_3 88,6%. Ramurile din stînga ale curbelor reprezintă solubilitatea bioxidului de azot în acidul azotic sau în soluția lui apoasă, iar ramurile din dreapta, solubilitatea acidului azotic sau a soluțiilor lui apoase în bioxidul de azot.

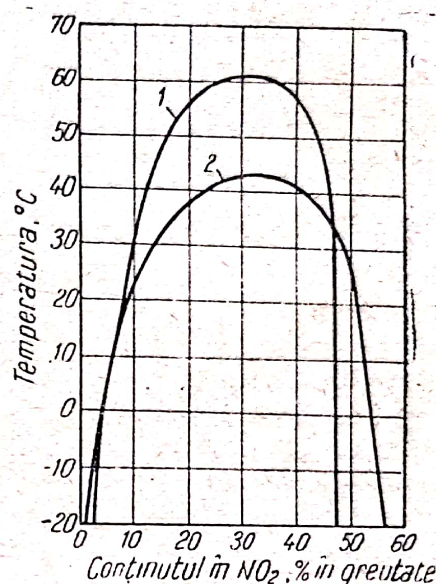


Fig. 149. Miscibilitatea NO_2 lichid cu acidul azotic:

1 — curba miscibilității bioxidului de azot cu acidul azotic anhidru; *2* — curba miscibilității bioxidului de azot cu HNO_3 88,6%

Compoziția fazelor lichide corespunzătoare este indicată de punctele de intersecție ale orizontalei cu curba. Punctul în care se contopesc ambele curbe corespunde temperaturii critice la care ambele lichide se dizolvă unul în celălalt in orice proporții. Pentru primul sistem, temperatura critică este de 61 °C (soluția conține 31,4% NO_2) iar pentru al doilea sistem este de 43 °C (soluția conține 31,7% NO_2), adică, prin adăugarea de apă în acid azotic, temperatura critică de dizolvare scade.

În cazul presiunii parțiale joase a bioxidului de azot în vapori nitroși, dizolvarea lui în acid azotic se efectuează la temperatura de circa —10 °C. Soluția obținută conține circa 30% NO_2.

Schema de fabricare a acidului azotic concentrat prin sinteză directă

Una din schemele de sinteză directă a acidului azotic concentrat este redată în fig. 150. In instalație intră vapori nitroși obținuți prin oxidarea catalitică a amestecului de amoniac și aer la presiunea atmosferică. După această schemă, bioxidul de azot se separă din vaporii nitroși prin dizolvarea în acid azotic concentrat.

Vaporii nitroși, evacuați din aparatul de contact, trec prin schimbătorul de căldură (care servește la preîncălzirea aerului) și prin cazanul recuperator de căldură (nu este arătat în schemă). Urmează apoi răcirea lor, succesiv, în cele două răcitoare cu apă *1* și *2*. Rolul primului răcitor (cu acțiune rapidă) constă în condensarea excesului de vapori de apă. Condensatul din primul răcitor conține 2—3% HNO_3. El nu este folosit în fabricația respectivă, însă poate fi utilizat la prelucrarea acidului azotic diluat, pentru stropirea ultimului turn de absorbție. Condensatul din al doilea răcitor se dirijează în amestecătorul *11*.

Etapa următoare a procesului — oxidarea oxidului de azot pînă la bioxid — se desfășoară în turnul de oxidare *3* și în cel suplimentar *5*. In turnul de oxidare, oxidul de azot se oxidează cu oxigenul din gaz. Căldura

de reacție este cedată acidului azotic care circulă prin turn și prin răcitorul 4. Excesul de acid (circa 60%) este evacuat în amestecătorul 11. În turnul 3 se oxidează numai circa 93% din oxidul de azot. Oxidarea ulterioară ar fi necesitat, datorită încetinelii reacției, un volum imens al aparaturii. În turnul de preoxidare, oxidul de azot se oxidează cu ajutorul acidului azotic concentrat.

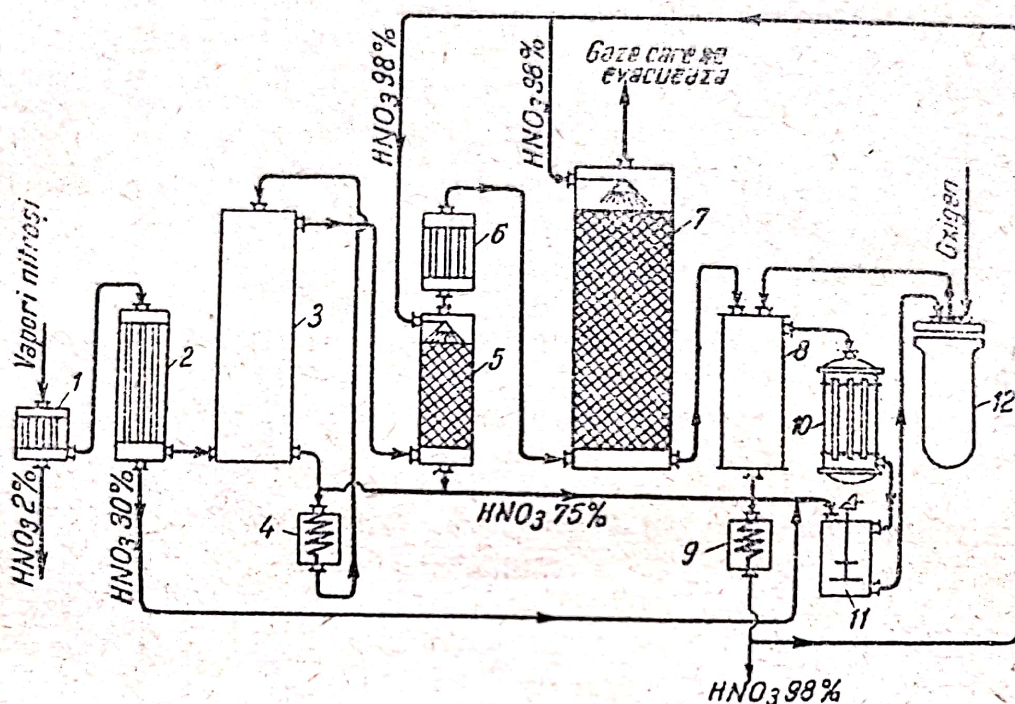


Fig. 150. Schema de fabricare a acidului azotic concentrat prin sinteză directă:
1 — răcitor cu acțiune rapidă, cu apă; 2 — răcitor cu apă; 3 — turn de oxidare; 4 — răcitor cu apă; 5 — turn de preoxidare; 6 — răcitor cu saramură; 7 — turn de absorbție; 8 — coloană de separare; 9 — răcitor cu apă; 10 — condensator pentru bioxidul de azot; 11 — amestecător; 12 — autoclavă

Acidul de 75% care se formează este trimis în amestecătorul 11.

Din vaporii nitroși obținuți, care conțin oxizi de azot aproape exclusiv sub formă de bioxid de azot, aceștia din urmă se extrag prin dizolvare în acid azotic concentrat, în turnul de absorbție 7. Pentru mărirea gradului de extracție a bioxidului de azot, vaporii nitroși sînt răciți, în prealabil, la circa —10 °C, în răcitorul cu saramură 6. Acidul azotic se răcește la aceeași temperatură. Pentru evacuarea căldurii de dizolvare și pentru crearea intensității necesare de stropire, turnul este separat în două secțiuni; soluția formată în fiecare secțiune circulă prin răcitoarele cu saramură (nu sînt reprezentate în schemă). Gazele evacuate din turnul de absorbție au încă un conținut mare în oxizi de azot și de aceea se mai trec o dată prin turnul de spălare cu apă (nu este reprezentat în schemă).

Soluția de bioxid de azot în acid azotic este trimisă în coloana de separare 8, în care componenții soluției se separă prin încălzire cu abur indirect; prin partea superioară a coloanei este evacuat bioxidul de azot gazos, iar prin partea inferioară — acidul azotic concentrat. În aceeași coloană intră și acidul din autoclavă (v. mai jos) care conține în soluție oxizi de azot. Acidul de producție, după răcire în răcitoarele cu apă 9, este trimis la depozitare și pentru stropirea coloanelor de preoxidare și de absorbție. Bioxidul de azot se condensează în răcitoarele cu saramură 10

și se scurge în amestecătorul *11*, în care se amestecă cu soluțiile apoase de acid azotic. Amestecul este trimis în autoclava *12*, în care se introduce și oxigen.

Autoclava este reprezentată în fig. 151. Acest aparat funcționează discontinuu. Corpul *1*, cu pereți groși, este executat din oțel carbon. Reactanții se introduc în vasul de aluminiu *2*, deoarece oțelul carbon nu este rezistent în condițiile procesului. Presiunea în interiorul vasului *2* se compensează prin presiunea oxigenului, introdus în același timp în reactor și în spațiul dintre el și pereții corpului. Pereții interiori ai autoclavei sînt căptușiți cu aluminiu, pentru a fi feriți de coroziune, în cazul distrugerii vasului de aluminiu. Prin capacul autoclavei trec țevi pentru introducerea reactanților și pentru evacuarea acidului.

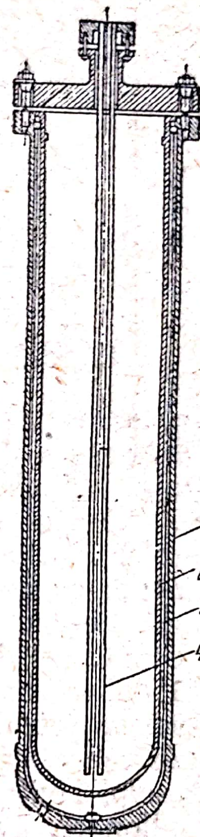


Fig. 151. Autoclavă pentru sinteza acidului azotic:
1 — corp; *2* — vas de reacție din aluminiu; *3* — căptușeală din aluminiu; *4* — țevi pentru introducerea reactanților și evacuarea acidului

Întîi se introduce în autoclavă, cu ajutorul unei pompe centrifuge, amestecul care conține circa 25% bioxid de azot în exces, apoi oxigen. Presiunea în autoclavă se menține la 50 at, iar temperatura — la circa 75 °C. Procesul durează circa două ore. După terminarea reacției, acidul trece, prin rezervorul colector, în coloana de separare.

Autoclavele cu funcționare continuă sînt mai complicate din punct de vedere constructiv.

BIBLIOGRAFIE

1. *I. I. Andreev*, Cercetări în domeniul compușilor azotului, Nauc him. tehn. izdat, 1922.

2. *A. K. Kolosov*, Fabricarea acidului azotic prin metoda de contact, Nauc. him. tehn. izdat, 1923.

3. *V. I. Atroșcenko* și alții, Tehnologia acidului azotic, Goshimizdat, 1949.

4. *I. D. Fotinici*, Fabricarea acidului azotic, Goshimizdat, 1950.

CAPITOLUL XIII

FABRICAREA ACIDULUI SULFURIC

1. GENERALITĂŢI

Importanţa acidului sulfuric pentru economia naţională

In toate etapele de dezvoltare a industriei chimice, acidul sulfuric a fost un produs de bază, folosit în diferite industrii.

Rolul acidului sulfuric în economia naţională modernă este foarte mare. Cel mai mare consumator al său este industria îngrăşămintelor minerale: cantităţi imense de acid sulfuric se consumă la fabricarea îngrăşămintelor cu fosfor şi, o cantitate mai mică — la producerea sulfatului de amoniu. Pentru toate aceste scopuri poate fi folosit acidul sulfuric diluat, de exemplu cel de 75%.

Al doilea mare domeniu de folosire a acidului sulfuric este rafinarea produselor petroliere. Acidul sulfuric se foloseşte în hidrometalurgie şi la prelucrarea metalelor. O cantitate mare se consumă la nitrare (la fabricarea explozivilor, a coloranţilor şi a produselor farmaceutice) cum şi pentru sulfonare. Acidul sulfuric se foloseşte la fabricarea fibrelor artificiale. El este folosit, de asemenea, la fabricarea altor acizi (clorhidric, fosforic, boric, fluorhidric, acetic etc.) din sărurile corespunzătoare, şi la concentrarea acidului azotic. In aceste scopuri este necesar un acid sulfuric concentrat (de exemplu de 92%), oleum (soluţie de trioxid de sulf în acid sulfuric anhidru); într-o serie de fabricaţii este nevoie de anhidridă sulfurică.

In ultimele două-trei decenii, datorită dezvoltării procedeelor sintetice de fabricare a acizilor azotic, clorhidric şi acetic, datorită elaborării procedeului de sinteză directă a acidului azotic concentrat, dezvoltării producţiei îngrăşămintelor minerale care nu necesită acid sulfuric, cum şi datorită introducerii unor procedee noi de rafinare a produselor petroliere, consumul de acid sulfuric pentru aceste scopuri a scăzut. Cu toate acestea, consumul de acid sulfuric nu a scăzut, ci a crescut, deoarece pentru numeroase sinteze noi în chimia organică este nevoie de cantităţi imense de acid sulfuric, în special sub formă de oleum. A crescut, de asemenea, consumul de anhidridă sulfurică.

Industria sovietică, ce se dezvoltă rapid, necesită cantităţi din ce în ce mai mari de acid sulfuric.

Dezvoltarea procedeelor de fabricare a acidului sulfuric. Descoperirea acidului sulfuric datează, după cît se pare, din secolul al X-lea. In evul mediu el se obţinea prin calcinarea şisturilor piritice naturale şi a sulfatului de fier. Denumirea veche a acidului sulfuric, *vitriol*, s-a păstrat pînă

astăzi pentru soluțiile tehnice apoase, conținînd 91—92% H_2SO_4. Procedeul de obținere a acidului sulfuric prin calcinarea sulfaților de fier a fost foarte răspîndită în Rusia. Ca materii prime s-au întrebuințat sulfatul de fier natural și șisturile naturale conținînd sulfat de fier, cum și sulfatul de fier obținut prin oxidarea lentă a piritei și a sulfatului de fier (produs de descompunere a piritei). La începutul secolului al XIX-lea existau în Rusia circa 25 fabrici care produceau sulfat de fier și acid sulfuric concentrat, din pirite.

Originea procedeelor de obținere a acidului sulfuric prin sinteză datează din secolul al XV-lea, cînd s-a stabilit că, prin arderea sulfatului amestecat cu azotat de sodiu și prin dizolvarea în apă a gazului format, se obține acid sulfuric. Acest procedeu de preparare a acidului sulfuric, în care, la formarea acidului iau parte oxizii de azot, se numește *procedeul cu nitroză.*

La începutul secolului al XIX-lea, datorită creșterii producției de sodă, începe să se dezvolte rapid fabricarea acidului sulfuric prin procedeul cu nitroză. In acest timp în Rusia se construiește, în anul 1805, prima fabrică de acid sulfuric (în apropiere de Moscova, în satul Troițka, din districtul Zvenigorod).

La început, procesul de obținere a acidului sulfuric prin procedeul cu nitroză s-a realizat în camere de plumb, cu *funcționare periodică*, în care sulful se ardea în amestec cu salpetru, în prezența apei. După atingerea concentrației necesare, acidul se scotea din camere și procesul începea din nou.

O etapă importantă în dezvoltarea fabricației acidului sulfuric a constituit-o trecerea la *procesul continuu* de obținere a acidului sulfuric, prin procedeul cu nitroză. Cele două etape ale procesului — arderea sulfului și prelucrarea bioxidului de sulf — erau realizate separat. Bioxidul de sulf, obținut prin arderea sulfului în cuptoare speciale, intra continuu în camere, din care se evacua continuu acidul sulfuric format.

In cazul procesului continuu din camere, ca și în acel periodic, oxizii de azot, introduși în instalație sub formă de acid azotic, se foloseau o singură dată, după care erau evacuați în atmosferă. Etapa următoare, mai importantă în ce privește perfecționarea procesului cu nitroză, a fost *recuperarea oxizilor de azot*. După camere, s-a instalat un turn stropit cu acid sulfuric, care absorbea oxizii de azot, formînd așa-numita nitroză. Gazul fierbinte din cuptor, înainte de a intra în camere, trecea printr-un alt turn, stropit cu nitroză; gazele sulfuroase separă oxizii de azot din nitroză și îi antrenează în camere. Prin acest procedeu, oxizii de azot sînt utilizați de mai multe ori, în camere fiind nevoie numai de adăugarea unei mici cantități de acid azotic, în scopul compensării pierderilor.

Consumul din ce în ce mai mare de acid sulfuric a dat naștere necesității de a se intensifica procedeul de fabricație în camere. Acest lucru s-a realizat prin înlocuirea camerelor voluminoase, goale, și cu randamente mici de acid pe unitatea de volum a reactorului, cu aparate mai productive: *turnuri cu umplutură,* stropite cu acid recirculat. În afară de mărirea capacității de producție, datorită măririi suprafeței de contact dintre faza gazoasă și cea lichidă, în instalațiile cu turnuri s-a reușit să se obțină un acid sulfuric mai concentrat (H_2SO_4 75%, în loc de H_2SO_4 65% obținut în instalațiile cu camere). O parte din producția instalațiilor cu turnuri poate fi obținută ca acid concentrat (H_2SO_4 90,5%).

Creșterea consumului de acid sulfuric în uzinele de sinteză organică a impus fabricarea unor cantități mari de acid concentrat. Prepararea directă, în proporții mari, a acidului sulfuric concentrat și a oleumului, a fost posibilă numai datorită realizării *procedeului de contact,* apărut la sfîrșitul secolului al XIX-lea.

Principiul procedeului de contact constă în oxidarea bioxidului de sulf pe un catalizator solid — „contactul". La absorbția în acid sulfuric a trioxidului de sulf format, se obține oleumul. Pentru a evita otrăvirea catalizatorului, amestecul gazos care intră în aparatul de contact trebuie să fie purificat minuțios de anhidrida arsenioasă, de acidul sulfuric sub formă de ceață și de umiditate. Purificarea complică schema tehnologică, permite însă, în schimb, obținerea unui acid sulfuric liber de impurități.

Unul dintre primele procedee de contact, perfecționate din punct de vedere tehnic, a fost aplicat la instalația construită de către inginerii ruși, în Petersburg, la începutul secolului al XIX-lea, în fabrica din Tentelev (actualmente fabrica „Chimistul roșu").

O etapă importantă în dezvoltarea metodei de contact a constituit-o înlocuirea, în anii 1920—1930, a catalizatorului de platină, folosit inițial, prin *mase de contact cu vanadiu,* mult mai ieftine și mai accesibile.

Cu toate avantajele esențiale ale procedeului de contact, procedeul cu turnuri și-a păstrat importanța pentru producția care nu necesită un acid concentrat și pur.

În caz de nevoie, acidul din turnuri poate fi concentrat prin distilare. Concentrarea are o importanță foarte mare pentru obținerea acidului sulfuric din soluții diluate, care reprezintă deșeurile unei serii de industrii.

Producția de acid sulfuric în Rusia, înaintea Marei Revoluții Socialiste din Octombrie, era foarte mică, bazîndu-se, parțial, pe materii prime aduse prin import. Totuși, din punct de vedere tehnic, industria acidului sulfuric din Rusia era la un nivel destul de ridicat, în special în ceea ce privește procedeul de contact.

În Uniunea Sovietică, în cursul planurilor cincinale staliniste, s-a creat o puternică industrie a acidului sulfuric, care satisface necesarul din ce în ce mai mare al economiei naționale. S-au realizat succese mari în perfecționarea procedeelor de fabricație. Mișcarea fruntașilor în producție din industria acidului sulfuric, împreună cu lucrările Institutelor de cercetări științifice, nou create, a adus la intensificarea procedeelor cu turnuri, iar producția de acid s-a mărit de mai multe ori (v. pag. 27). S-au elaborat cuptoare pentru arderea piritelor în stare de suspensie. S-au găsit noi catalizatori pentru oxidarea bioxidului de sulf și s-au construit aparate noi de contact, mai perfecționate. Din punct de vedere tehnic, industria sovietică de acid sulfuric ocupă primul loc în lume.

Directivele celui de al XIX-lea Congres al P.C.U.S. privitor la al cincilea plan cincinal de dezvoltare a U.R.S.S., pe anii 1951—1955, prevăd mărirea ulterioară a capacității fabricilor de acid sulfuric.

Sorturile de acid sulfuric. În concordanță cu prevederile GOST-urilor, se produc cîteva sorturi de acid sulfuric. Se deosebesc acidul sulfuric *tehnic,* cel pentru *acumulatoare* și cel pentru *reactivi.*

Calitățile de acid sulfuric tehnic sînt: *acidul sulfuric de turnuri, acidul sulfuric concentrat* și *oleumul.* Acidul de turnuri conține minimul 75% H_2SO_4, iar acidul concentrat de contact și cel rezultat în instalațiile de concentrare — minimum 92,5% H_2SO_4. Oleumul pentru amestecurile

nitrante trebuie să conțină minimum 20,0% SO_3, iar pentru alte scopuri — minimum 18,5% SO_3 Oleumul cu conținut mare în SO_3 conține 60—65% SO_3. În afară de aceasta, în concordanță cu cerințele consumatorilor și cu condițiile de fabricație, este standarizat și conținutul în oxizi de azot, exprimat în N_2O_3 (pentru acidul sulfuric de turnuri, pentru acidul concentrat din instalațiile cu turnuri și alte produse), cum și conținutul în reziduu calcinat, în fier etc.

Acidul sulfuric de acumulatoare se obține prin procedeul de contact. El conține 92—94% H_2SO_4. Acidului sulfuric de acumulator i se impun condiții riguroase cu privire la conținutul în impurități; sînt standardizate: reziduul nevolatil, conținutul în mangan, în fier, arsen, clor, oxizi de azot, în substanțe care sînt reduse de permanganatul de potasiu, în metale grele.

Acidul sulfuric folosit ca reactiv se produce în cîteva tipuri: chimic pur, pro analysi și pur; el conține 92—94% H_2SO_4. Acidul sulfuric pentru reactivi se obține prin procedeul de contact, într-o aparatură de platină sau de cuarț.

Proprietățile acidului sulfuric. Acidul sulfuric anhidru este un lichid cu greutatea specifică 1,830 5 g/cm³ (la 20 °C), cu punctul de cristalizare de +10,45 °C și cu punctul de fierbere de 296,2 °C la presiunea de 760 mm col. Hg. Căldura de formare a acidului din elemente este de +53 160 cal/mol.

Acidul sulfuric este stabil, din punct de vedere termodinamic, pînă la circa 200 °C; la temperaturi mai înalte el se descompune vizibil, conform reacției:



$$H_2SO_4 = SO_3 + H_2O.$$

Gradul de descompunere a acidului sulfuric în vapori se determină cu ajutorul constantei de echilibru:

$$K_p = \frac{p_{H_2SO_4}}{p_{SO_3} \cdot p_{H_2O}}$$

Valorile lui K_p la diferite temperaturi sînt:

Temperatura, °C	100	200	300	400
K_p	$1{,}3 \cdot 10^6$	$1{,}5 \cdot 10^3$	17	0,72

Căldura de dizolvare a acidului sulfuric în apă este egală cu 22 000 cal/mol. Acidul sulfuric formează cu apa trei combinații $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ și $H_2SO_4 \cdot H_2O$, iar cu trioxidul de sulf două combinații: $H_2SO_4 \cdot SO_3$ și $H_2SO_4 \cdot 2SO_3$. În mod corespunzător, pe curba de cristalizare a sistemului H_2O—SO_3 există șapte puncte eutectice (fig. 152). Produsele industriei de acid sulfuric se apropie, prin compoziția lor, de următoarele amestecuri eutectice: 75,0% H_2SO_4 (punctul de cristalizare — 41,0 °C); 93,3% H_2SO_4 (punctul de cristalizare — 37,9 °C); 18,1% SO_3 (liber) (punctul de cristalizare —17,0 °C), adică se caracterizează prin puncte minime de cristalizare, ceea ce are o mare importanță la fabricarea și la transportul acidului.

Diagrama de fierbere a soluțiilor apoase de acid sulfuric este reprezentată în fig. 153. Din diagramă rezultă că acidul sulfuric formează cu apa un amestec azeotrop cu compoziția: 98,3% H_2SO_4 și 1,7% H_2O, avînd punctul de fierbere 336,5 °C (la 760 mm col. Hg). De aceea, la fierberea

soluțiilor apoase de acid sulfuric, conținutul în H_2SO_4 al lichidului devine egal, în cele din urmă, cu 98,3%.

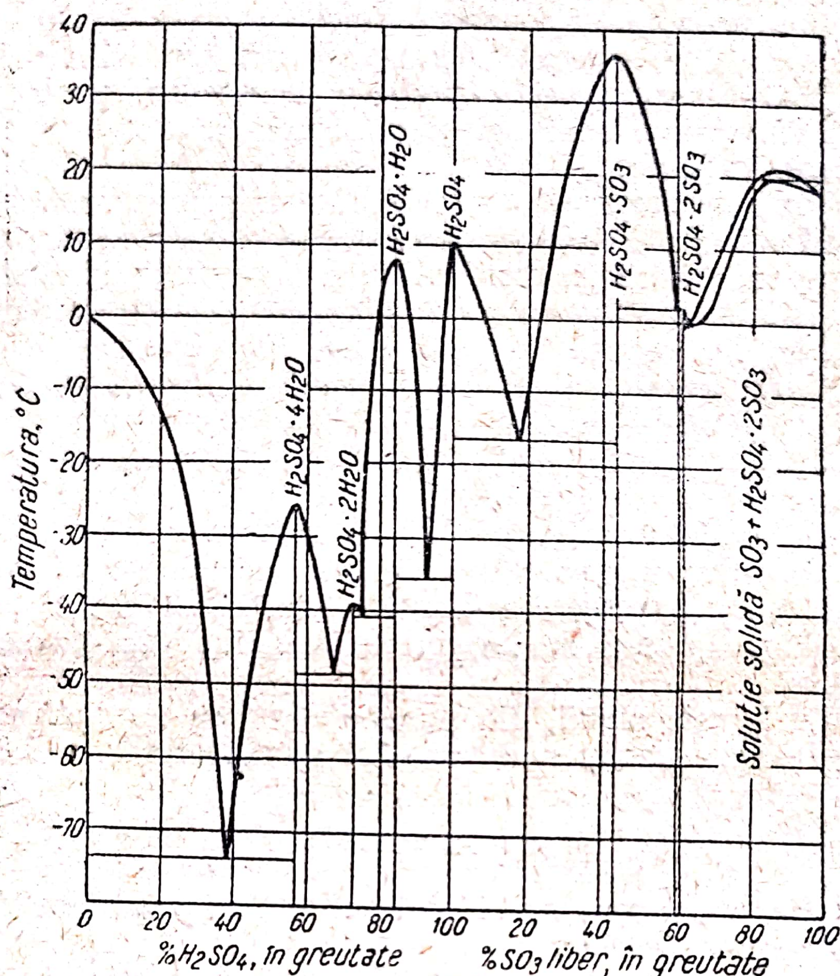


Fig. 152. Diagrama de cristalizare a sistemului H_2O-SO_3

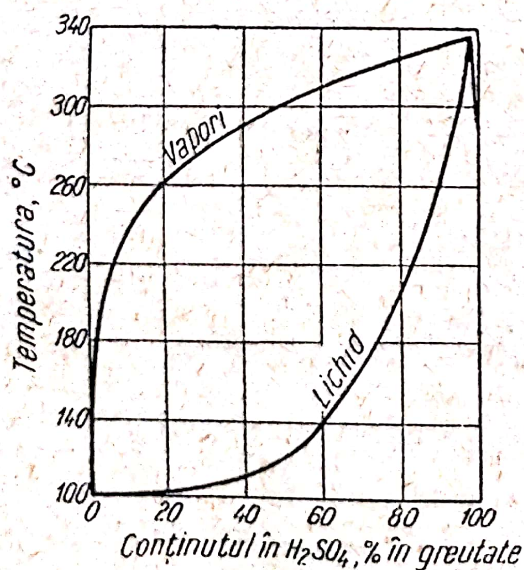


Fig. 153. Diagrama de fierbere a soluțiilor apoase de acid sulfuric

O particularitate specifică a soluțiilor apoase de acid sulfuric o constituie presiunea parțială foarte mică a vaporilor de acid sulfuric care se află deasupra soluțiilor ce conțin mai puțin decît 70% H_2SO_4. Se poate considera că deasupra acestor soluții se găsesc numai vapori de apă.

Temperatura de fierbere a soluțiilor de anhidridă sulfurică în acid sulfuric se micșorează pe măsura creșterii conținutului în SO_3 al soluțiilor. Deasupra oleumului care conține mai mult decît 20% SO_3 (liber), vaporii sînt, practic, lipsiți de acid sulfuric.

Temperatura normală de fierbere a diferitelor sorturi de acid sulfuric (în °C) este:

Acid sulfuric de turnuri (75%)	187,8
Acid sulfuric concentrat (92%)	283,2
Oleum (20%)	166,6

Materii prime care conțin sulf

Sulful este destul de răspîndit în natură. Pentru fabricarea bioxidului de sulf poate fi folosit: sulful nativ, sulfurile naturale de fier, de cupru, de zinc, minereurile de sulf polimetalice, sulfatul de calciu (ghipsul și anhidritul), cum și sulful care se găsește în compoziția combustibililor minerali.

În U.R.S.S. există numeroase zăcăminte de *sulf nativ*. Minereurile de sulf reprezintă o materie primă de valoare pentru obținerea sulfului elementar, utilizat, parțial, la fabricarea unui bioxid de sulf relativ concentrat (folosit, de exemplu, în industria celulozei) și a acidului sulfuric.

Sulful se întrebuințează, de asemenea, și ca materie primă la fabricarea sulfurii de carbon, a clorurii de sulf, la vulcanizarea cauciucului, la fabricarea unor varietăți de cauciuc sintetic, a chibriturilor, a amestecurilor pentru artificii și a altor materiale. În afară de aceasta, sulful își găsește aplicarea în agricultură, ca insecto-fungicid de calitate, în special pentru protecția viței de vie și a bumbacului.

Dintre combinațiile cu sulf, cele mai răspîndite sînt *disulfura feroasă* sau *pirita* FeS_2. Zăcăminte bogate de pirită se găsesc în Ural, în Transcaucazia și în alte raioane. Pirita conține 46,55% Fe și 53,45% S. Impuritățile din pirită sînt compuși ai cobaltului, ai nichelului, arsenului, seleniului, cuprului, zincului și, în cantități foarte mici, ai argintului și ai aurului. Minereurile care însoțesc pirita conțin adeseori carbonat de calciu și de magneziu, silice, oxid de aluminiu și alte substanțe. Conținutul mediu în sulf al piritelor utilizate variază între 40 și 50%.

Pirita se află în zăcăminte sub formă de strate masive și compacte, din care se extrage sub formă de bucăți cu dimensiuni pînă la 200 mm și mai mari, cu denumirea de *pirită obișnuită*. Există zăcăminte de pirită afînată, așa-numita pirită-friabilă.

Un interes foarte mare prezintă minereurile de sulf polimetalice, conținînd compuși ai sulfului cu cuprul, cu zincul și cu alte metale neferoase, însoțite de pirită și de steril. Dintre acestea fac parte minereurile care conțin *calcopirită* $CuFS_2$ și care reprezintă o materie primă importantă pentru obținerea cuprului. În Ural sînt foarte răspîndite zăcămintele de minereuri de cupru, în care minereul principal este pirita. Minereurile care conțin de la 2 pînă la 2,5% cupru se prelucrează, obținîndu-se, în același timp, cupru și sulf elementar. În cazul unui conținut în cupru de 3 pînă la 8% sub formă de combinații cu sulf, minereurile se supun flotației, obținîndu-se un *concentrat* cu conținut mare în sulfuri de cupru și cozi de flotație, care conțin pirită și rocă sterilă. Prin concentrarea cozilor de flotație se obțin *concentratele de pirită*. Cozile de flotație, uscate pînă la un conținut de circa 4% umiditate (pirită de flotație) și concentratul de pirită se folosesc la fabricarea bioxidului de sulf.

Pirita de flotație conține circa 40% S, iar concentratul, după a doua flotație, conține pînă la 50% S. Avantajul piritei de flotație față de pirita extrasă din zăcămînt constă în aceea că ea se obține sub formă de deșeu în metalurgia cuprului, avînd nevoie numai de deshidratare. Pirita de flotație reprezintă o pulbere fină, care poate fi prăjită direct în cuptoare, în stare de suspensie.

Obținerea metalelor neferoase (cupru, zinc) din minereurile de sulf include operația de prăjire, în care se obțin gaze cu conținut de bioxid de

sulf. Aceste gaze se utilizează la fabricarea acidului sulfuric. Din ele poate fi obținut, de asemenea, bioxidul de sulf lichid. Prelucrarea în acid sulfuric a gazelor reziduale care conțin bioxid de sulf a fost realizată pentru prima dată în anul 1829, la Monetăria Statului din Petersburg.

Sulful conținut în cărbuni minerali sub formă de diferiți compuși reprezintă, de asemenea, o sursă pentru obținerea bioxidului de sulf și a sulfului elementar. Conținutul în sulf, sub formă de pirită al huilei atinge 2,5%; se întîlnesc și cărbuni mai bogați în sulf. La concentrarea cărbunilor se obține, ca deșeu, așa-numita *pirită carboniferă*. Ea conține pînă la 12% carbon și este folosită la fabricarea bioxidului de sulf, prin ardere în amestec cu pirita obișnuită.

La cocsificarea cărbunilor, o mare parte din sulful care se găsește în cărbuni trece în stare gazoasă, în special sub formă de hidrogen sulfurat. Dacă gazul de cocserie se folosește drept combustibil casnic, sau la obținerea hidrogenului, el trebuie purificat de compușii cu sulf. Îndepărtarea hidrogenului sulfurat se aplică, de asemenea, și la gazele din industria petrolieră. Metodele de purificare se bazează, în cea mai mare parte, pe oxidarea hidrogenului sulfurat pînă la sulf, la temperatura obișnuită. La purificarea gazelor pentru îndepărtarea hidrogenului sulfurat prin metoda dizolvării selective, de exemplu în dietanol-amină, hidrogenul sulfurat se separă din soluție în stare concentrată. Oxidîndu-l cu oxigenul din aer, se obține bioxid de sulf.

S-au elaborat metode de captare a bioxidului de sulf din gazele de ardere obținute la arderea cărbunilor cu conținut mare în sulf.

Dintre sulfații naturali prezintă importanță, în ce privește conținutul în sulf, *ghipsul* și *anhidritul*. La reducerea anhidritului cu ajutorul cărbunelui se obține bioxid de sulf. În șarjă se introduce argilă și nisip, astfel încît să se obțină, concomitent, și ciment Portland.

Diferite deșeuri, de exemplu gudroanele acide (v. pag. 244), soluțiile de decapare etc. sînt, de asemenea, utilizate la obținerea bioxidului de sulf.

Deci, pentru obținerea bioxidului de sulf și a sulfului pot fi folosite materii prime diferite. Uniunea Sovietică posedă resurse vaste de materii prime conținînd sulf. În fiecare caz există posibilitatea de a se alege materia primă cea mai adecvată. Alegerea este determinată de interesele generale ale economiei naționale. Actualamente, în U.R.S.S. materiile prime cele mai importante pentru obținerea bioxidului de sulf sînt pirita de flotație și gazele din metalurgia neferoasă. Concentrarea minereurilor prin flotație ridică nivelul tehnic al metalurgiei neferoaselor, lărgind în același timp baza de materii prime pentru fabricarea acidului sulfuric.

Obținerea sulfului

Topirea sulfului din minereurile de sulf nativ. Problema constă în separarea sulfului de roca ce îl însoțește. Alegerea metodei de prelucrare a minereurilor de sulf este determinată în special de conținutul în sulf al minereului și de compoziția și proprietățile rocii sterile. Bucățile de minereu cu un conținut relativ mare în sulf, bucăți care păstrează forma după extragerea sulfului, pot fi prelucrate fără pregătire prealabilă. Minereurile mai sărace, avînd tendință de fărîmițare, se îmbogățesc prin flotație. În felul acesta se obține un concentrat cu dispersie fină, avînd mărimea granulelor de la 0,075 pînă la 0,25 mm, și cu un conținut în sulf pînă la 90%.

Prin flotație, circa 10% din cantitatea de sulf conținută în minereu trece în cozi. În funcție de calitatea minereurilor de sulf și de condițiile zăcămîntului, cea mai mare răspîndire a căpătat procedeul de topire a sulfului din concentratele de flotație, cu vapori de apă, în autoclave. O oarecare importanță are și procedeul mai vechi de topire a sulfului din minereurile în bucăți, în cuptoare cu mai multe camere.

Topirea sulfului în cuptoare cu mai multe camere. Aceste cuptoare sînt instalații cu funcționare semicontinuă. Ele constau din cîteva camere de același tip. În fig. 154 este reprezentată secțiunea transversală (prin două camere) a unui cuptor cu șase camere.

Minereul se încarcă într-o cameră prin care trece un curent de aer preîncălzit. O parte din sulf reacționează cu oxigenul din aer, formînd bioxid de sulf; cea mai mare parte a sulfului se topește datorită căldurii care se degajă și se scurge din cameră în recipiente. După terminarea procesului, minereurile prăjite se descarcă și operația reîncepe. Astfel, fiecare cameră funcționează periodic.

Cuptorul, în ansamblu, funcționează continuu. În timp ce una din camere este golită de minereul prăjit și este încărcată din nou cu minereu, în celelalte cinci are loc procesul. Aerul intră, în prealabil, în camera în care s-a terminat topirea sulfului, se încălzește datorită căldurii minereurilor prăjite și intră în camera următoare, unde, la temperatura de circa 300 °C, are loc procesul descris mai sus. Apoi, gazele trec succesiv prin toate celelalte camere. În ultimele două camere (în sensul curentului de gaze) are loc preîncălzirea minereurilor de către gazele fierbinți. În acest caz, vaporii de sulf conținuți în gaz se condensează. După un anumit interval de timp, prima cameră se scoate din circuit, pentru descărcare, iar camera reîncărcată cu minereu se introduce în circuit, astfel încît devine ultima cameră. Prin punerea camerelor în comunicație în felul acesta, se folosește atît căldura minereului prăjit cît și aceea a gazului. Randamentul de sulf atinge circa 70%; restul de sulf se arde. Conținutul în sulf al minereurilor prăjite este foarte mic. Bioxidul de sulf care se formează poate fi utilizat. În acest caz, gradul de utilizare a sulfului atinge 98%.

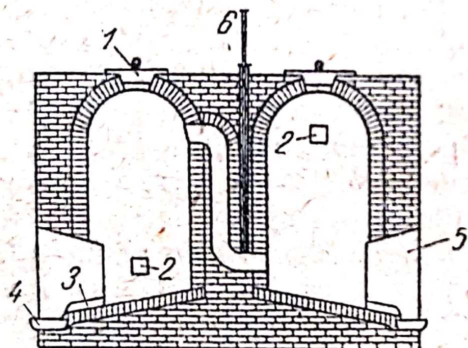


Fig. 154. Secțiunea transversală a cuptorului cu mai multe camere, pentru topirea sulfului:

1 — pîlnii de încărcare; *2* — țevi de gaz; *3* — guri pentru evacuarea sulfului; *4* — lingotiere pentru sulf; *5* — fereastră pentru descărcarea minereului prăjit; *6* — mînerele registrelor.

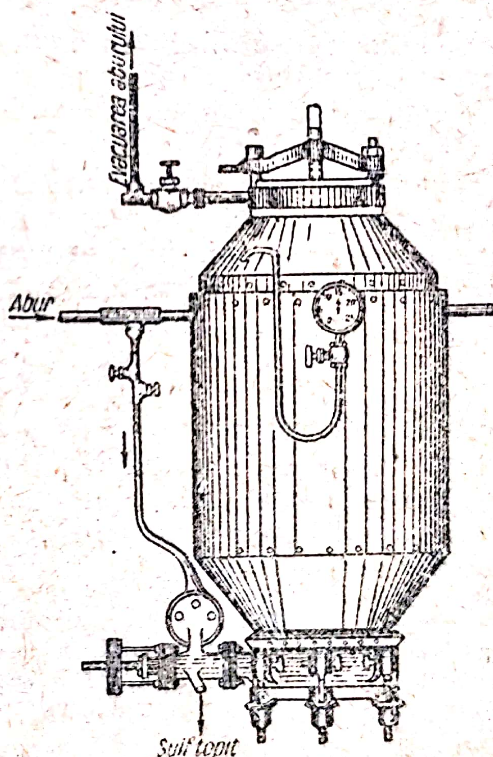


Fig. 155. Autoclavă pentru topirea sulfului

În cuptoare se pot prelucra numai minereuri în bucăți, cu un conținut în sulf de peste 18%, bucăți care nu se fărîmițează după extragerea sulfului din ele. În camera descrisă se încarcă 35 t minereu. Durata perioadei de funcționare a unei camere este de circa 10 zile.

Topirea sulfului în autoclave. Extragerea completă a sulfului, prin topirea lui în autoclave, depinde de proprietățile materiei prime și de mediul în care are loc proce-

sul. Minereurile sau concentratele se încălzesc în autoclavă, în mediu apos, la temperatura de circa 150 °C. In felul acesta, sulful se topește și picăturile de sulf lichid, care nu sînt umezite de apă, se depun la fund. Sulful topit se separă ușor de minereurile pe care le umezește puțin; totuși, calcarul și ghipsul rețin mult sulf. Particulele de rocă sterilă formează, cu apa, o suspensie care plutește, ridicîndu-se în sus. Pentru stabilizarea suspensiei, în apă se adaugă substanțe cu activitate superficială — amidon, petrol lampant, păcură etc.

Autoclava (fig. 155) este un aparat cu funcționare periodică. Minereul sau concentratul de flotație se încarcă pe la partea superioară, dintr-un vas de alimentare, apoi se adaugă apă și se introduce abur. In autoclavă se menține presiunea de circa 4 ata și temperatura de circa 150 °C, la care sulful are cea mai mică viscozitate. Sulful topit se adună în partea inferioară a autoclavei (sub apă) și este evacuat din aparat după terminarea operației. După aceea, se golește apa și se descarcă roca sterilă.

Prin acest procedeu, din minereurile în bucăți (care conțin peste 25% sulf) se pot extrage pînă la 55% sulf. La prelucrarea concentratelor se obțin rezultate mult mai bune; randamentul de sulf ajunge pînă la 80%. Acest procedeu are o importanță foarte mare, deoarece dă posibilitatea să se prelucreze cu un randament bun concentratele de flotație.

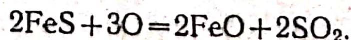
Un mare interes prezintă procesul continuu de *topire subterană* a sulfului, cu ajutorul apei supraîncălzite. De la suprafață, se formează o sondă pînă la talpa stratului de sulf. Sulful este topit direct pe locul unde se găsește, cu apă fierbinte, cu temperatura de 140 ... 150 °C, introdusă prin țevi, cu presiune. Ridicarea sulfului lichid la suprafață se face pneumatic. Apa se evacuează prin sonde speciale, mult mai adînci decît cele de sulf, așezate la oarecare distanță de sondele de sulf.

Obținerea sulfului din minereuri sulfuroase. Procedeele de obținere a sulfului din minereuri care conțin sulful în stare de combinații chimice prezintă un mare interes, deoarece dau posibilitatea să se mărească foarte mult resursele pentru industria sulfului. Se știe că în Rusia, încă sub Petru I (cu mult mai de vreme decît în Suedia, căreia i s-a atribuit, pe nedrept, prioritatea acestei metode) s-a obținut sulf din pirită, prin încălzirea ei în absența aerului. Din produsul secundar rămas, sulfura feroasă, prin oxidare lentă cu oxigenul din aer, se obținea sulfatul de fier. Aceasta din urmă se utiliza, în parte, la fabricarea acidului sulfuric.

Procedeele de obținere a sulfului din pirită atrag atenția și, în ultimul timp, se pune problema elaborării unui proces continuu, căutînd să se obțină un coeficient mare de utilizare a sulfului conținut în materia primă.

Deosebit de rațional s-a dovedit procedeul de prelucrare combinată a minereurilor de cupru, în care pirita reprezintă minereul principal, iar combinațiile cuprului cu sulful se află în cantitate mică. El permite să se obțină sulf elementar.

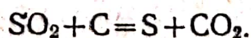
Șarja, constînd din minereu, din fondanți (silice, var) și din cocs, se încarcă prin partea superioară a cuptorului, în care se trimite aer, pe la partea inferioară. Temperatura cea mai înaltă (1 200 ... 1 500 °C) se dezvoltă în zona inferioară (oxidantă) a cuptorului. Aici are loc oxidarea sulfurii feroase — produs de disociere al piritei:



$$2FeS + 3O = 2FeO + 2SO_2.$$

Oxidul feros, împreună cu roca sterilă și cu fondanții, formează zgura. Combinațiile cu sulf ale cuprului, cu adaosuri de sulfură feroasă neintrată în reacție și cu celelalte substanțe formează așa-numitul concentrat de cupru. Concentratul de cupru și zgura se evacuează periodic din cuptor, în stare topită.

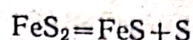
Produsul gazos rezultat la oxidarea sulfurii feroase — bioxidul de sulf — pătrunzînd în zona mijlocie (reducătoare) a cuptorului reacționează cu carbonul din cocs și se reduce pînă la sulf elementar:



$$SO_2 + C = S + CO_2.$$

In această zonă, temperatura gazelor este de 800 ... 1 200 °C.

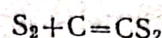
In zona superioară a cuptorului, la 600...800 °C are loc disocierea piritei:



$$FeS_2 = FeS + S$$

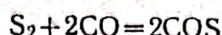
In partea superioară a acestei zone, șarja se încălzește și se usucă. Temperatura gazelor evacuate din cuptor este de circa 450 °C.

Reacțiile secundare la care ia parte sulful gazos duc la formarea unei serii de compuși ai sulfului. Sulful reacționează parțial cu carbonul formînd sulfură de carbon.



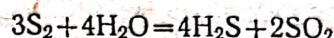
$$S_2 + C = CS_2$$

Oxidul de carbon conținut în amestecul gazos formează, cu sulful, oxisulfura de carbon:

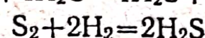


$$S_2 + 2CO = 2COS$$

Vaporii de apă care intră în cuptor o dată cu reactanții, cum și produsul reducerii lor — hidrogenul — reacționează, de asemenea, cu sulful, cu formare de hidrogen sulfurat:



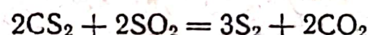
$$3S_2 + 4H_2O = 4H_2S + 2SO_2$$



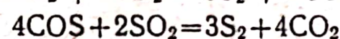
$$S_2 + 2H_2 = 2H_2S$$

Sulful este repartizat în produsele obținute în cuptorul cu cuvă, în felul următor: circa 85% este evacuat o dată cu gazul, sub formă de sulf elementar și de compuși cu sulf, circa 10% rămîne în concentratul de cupru și circa 5% — în zgură.

Din sulful conținut în gaze, circa 80% revine sulfului elementar și circa 20% compușilor săi. Din această cauză, gazele se supun unei prelucrări ulterioare, în vederea obținerii sulfului și din acești compuși. Metoda de obținere a sulfului se bazează pe reacțiile catalitice dintre acești compuși și bioxidul de sulf, din care se lasă în gaze o cantitate corespunzătoare acestui scop. La 45 °C, în prezența unui catalizator, de exemplu bauxita, are loc reacția:



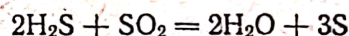
$$2CS_2 + 2SO_2 = 3S_2 + 2CO_2$$



$$4COS + 2SO_2 = 3S_2 + 4CO_2$$

La temperatura arătată, echilibrul este deplasat spre dreapta, în ambele sisteme, și reacțiile se desfășoară, practic, cu randamente mari.

In aceste condiții, hidrogenul sulfurat nu reacționează cu bioxidul de sulf. Reacția



$$2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$$

decurge, de asemenea, cu un randament mare, însă la o temperatură mai joasă (circa 250 °C), în prezența unui catalizator. Din această cauză, procesul se realizează succesiv, în două aparate de contact: în primul, la 450 °C, în al doilea — la 250 °C. Sulful se separă din gaze prin răcire, atît după primul cît și după al doilea aparat de contact.

Pierderile de sulf sub formă de diferiți compuși, cu gazele evacuate, reprezintă circa 5%. Din 1 000 kg de minereu se obțin circa 340 kg de sulf. Costul *sulfului din gazele cu sulf* nu întrece prețul de cost al sulfului obținut din minereurile sulfuroase.

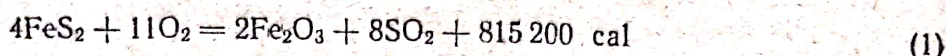
2. OBȚINEREA BIOXIDULUI DE SULF

Bioxidul de sulf se utilizează ca materie primă la fabricarea acidului sulfuric. El se obține prin arderea sulfului, sau prin prăjirea diferitelor materii prime care conțin sulf. In afară de aceasta, bioxidul de sulf se utilizează ca materie primă la fabricarea sulfaților, a bioxidului de sulf lichid, a clorurii de sulfuril și a altor compuși ai sulfului.

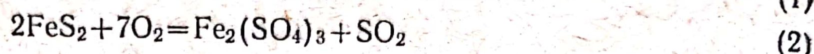
Bazele fizico-chimice ale prăjirii piritei

Reacțiile care au loc la prăjirea piritei. Prin reacția dintre disulfura feroasă FeS_2 și oxigen, în funcție de condițiile conducerii procesului, se formează diferite produse.

Cercetările de laborator efectuate într-un interval de temperatură relativ scăzută (de la 400 pînă la 500 °C), cu un exces de aer, particulele de pirită avînd dimensiunea de la 0,01 pînă la 0,1 mm, au arătat că, în aceste condiții, se formează două produse de reacție solide: oxidul feric Fe_2O_3 și sulfatul feric $Fe_2(SO_4)_3$. Astfel, în condițiile date, reacția completă este redată de ecuațiile:



$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2 + 815\,200 \text{ cal} \quad (1)$$



$$2FeS_2 + 7O_2 = Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 \quad (2)$$

Sulfatul feric se formează în cantitate relativ redusă, care se micșorează pe măsură ce temperatura se ridică.

Se poate presupune că sulfatul feric se formează în urma reacției dintre oxidul feric și trioxidul de sulf:



$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3 \quad (3)$$



$$Fe_2O_3 + 3SO_3 = Fe_2(SO_4)_3. \quad (4)$$

Reacția (3) la 400...450 °C se deplasează spre dreapta. Ea este catalizată de către oxidul feric.

Stabilitatea sulfatului feric, din punct de vedere termodinamic, se caracterizează prin următoarele date asupra presiunii la starea de echilibru a trioxidului de sulf în sistemul reprezentat de acuația (4):

Temperatura, °C . . .	550	580	600	620	650	680	700	720
p_{SO_3}, mm col. Hg . .	13,5	24,7	36,6	50,5	79,6	133,5	233	347

Cum rezultă din aceste date, la ridicarea temperaturii sulfatul feric se descompune.

La încălzire în absența oxigenului, disulfura feroasă (pirita) se descompune în sulfură feroasă și sulf:



$$2FeS_2 = 2FeS + S_2 \quad (5)$$

Starea de echilibru în sistemul (5) se caracterizează prin presiunile de vapori ale sulfului, indicate mai jos:

Temperatura, °C	580	600	620	650	680	700
p_{S_2}, mm col. Hg	1,25	5,5	21,6	113,5	501	1 210

În cuptoarele industriale cu mai multe etaje, disocierea piritei prezintă prima treaptă a procesului de prăjire, după care urmează reacția sulfurii feroase cu oxigenul.

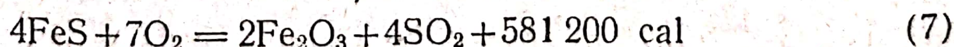
La temperaturi joase (pînă la 250 °C), reacția decurge cu formarea de sulfat feros; nu se observă formarea de SO_2 sau de SO_3:



$$FeS + 2O_2 = FeSO_4 \quad (6)$$

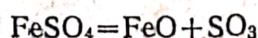
Stratul de sulfat feros, care se formează la suprafața piritei, împiedică desfășurarea ulterioară a reacției.

La temperaturi înalte are loc reacția:



$$4FeS + 7O_2 = 2Fe_2O_3 + 4SO_2 + 581\,200 \text{ cal} \quad (7)$$

La temperaturi peste 600 °C are loc numai reacția (7). Sulfatul feros, din punct de vedere termodinamic, este nestabil la aceste temperaturi. Echilibrul



$$FeSO_4 = FeO + SO_3$$

se caracterizează prin presiunea de disociere ($P = p_{SO_3} + p_{SO_2} + p_{O_2}$);

Temperatura, °C	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700
P, mm col. Hg	0,2	0,8	1,4	2,4	4,6	7,7	13,2	22,6	60,8	129,3

În cuptoarele industriale, în care procesul decurge la temperaturi suficient de înalte (600 ... 1 000 °C), reacțiile principale sînt reacțiile (5) și (7) și reacția de oxidare a vaporilor de sulf care se degajă:



$$S_2 + 2O_2 = 2SO_2 \qquad (8)$$

În sistemul FeS_2—FeS—S_2—O_2—Fe_2O_3—SO_2, echilibrul la aceste temperaturi este, practic, deplasat complet în sensul formării de produse de oxidare.

În fig. 156 este reprezentată variația compoziției piritei la prăjirea ei în cuptorul mecanic cu mai multe etaje.

Unele impurități din pirită intră, de asemenea, în reacții chimice, în decursul prăjirii. Compușii arsenului dau trioxidul de arsen As_2O_3 gazos, seleniul dă bioxid de seleniu SeO_2. Carbonații metalelor alcalino-pămîntoase se descompun și reacționează cu trioxidul de sulf, trecînd în sulfați.

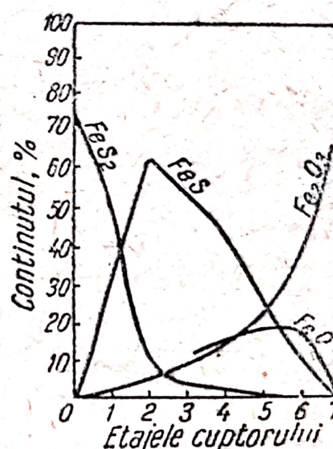


Fig. 156. Variația compoziției piritei prăjite, pe etajele cuptorului mecanic

Viteza de prăjire a piritei. Cercetătorii sovietici au efectuat cercetări experimentale vaste cu privire la viteza procesului de prăjire a piritei.

Deoarece procesul cuprinde cîteva reacții chimice care se desfășoară succesiv și paralel, pentru a se aprecia viteza lui sînt necesare anumite date cu privire la viteza diferitelor reacții în parte.

Disocierea piritei devine apreciabilă la temperatura de 500 °C. Viteza de disociere crește repede cu ridicarea temperaturii (fig. 157) și devine foarte mare la 600 ... 650 °C. Energia de activare este evaluată la 30 000—40 000 cal/mol. O valoare atît de mare a energiei de activare arată că viteza de disociere observată este determinată de însăși viteza reacției de descompunere, nefiind limitată de fenomene fizice. Acest fapt este confirmat și de absența vreunei dependențe între vitezele de disociere și viteza fluxului de gaz inert care transportă fluxul (de exemplu, bioxid de carbon, azot).

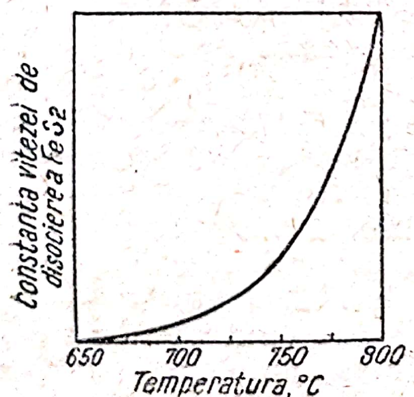


Fig. 157. Variația vitezei de disociere a piritei, în funcție de temperatură

Viteza de disociere depinde de structura piritei. De exemplu, disocierea monocristalului la 525 °C se desfășoară de cîteva sute de ori mai încet decît disocierea agregatelor policristaline.

Numeroase reacții chimice care au loc la suprafața unei substanțe solide sînt caracterizate prin existența perioadelor de incubație și de inducție. În decursul perioadei de incubație nu se observă formarea unei faze solide noi. În cursul perioadei de inducție, viteza de reacție crește pînă la o valoare maximă, după care începe perioada principală a reacției, în decursul căreia viteza reacției scade. Aceste perioade sînt legate de apariția unei faze solide noi pe diferitele porțiuni ale suprafeței, de mărirea treptată a suprafeței de separare dintre faze, pînă la un maxim, și de micșorarea ei ulterioară. În cazul examinat, viteza reacției descrește chiar la început, fapt din care se poate trage concluzia că reacția începe deodată, într-un număr foarte mare de locuri active.

Rezultatele studierii vitezei de oxidare a sulfurii feroase și a disulfurii feroase arată că natura variației ambelor reacții, în funcție de diferitele condiții, este aceeași. Viteza acestor reacții este considerabil mai mică decît viteza de disociere a piritei. Viteza inițială a reacției este invers proporțională cu dimensiunile particulelor (fig. 158) și crește cu mărirea concentrației în oxigen. Cu ridicarea temperaturii, viteza reacției crește foarte puțin (fig. 159). Energia de activare reprezintă, în total, numai circa 3 000 cal/mol.

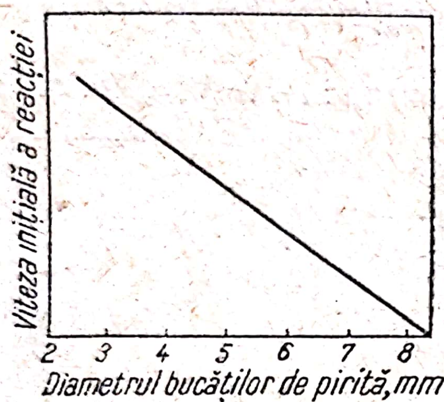


Fig. 158. Variația vitezei de prăjire a piritei, în funcție de dimensiunile bucăților

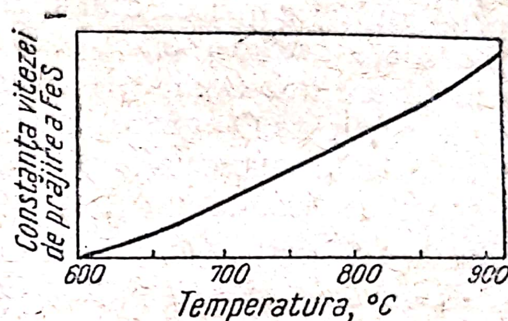


Fig. 159. Variația vitezei de prăjire a sulfurii feroase, în funcție de temperatură

De aici se poate trage concluzia că viteza procesului de oxidare este determinată de viteza de difuziune a oxigenului și nu de viteza reacțiilor chimice. Oxigenul difuzează prin porii stratului de oxizi de fier, spre suprafața substanțelor reactante, trecînd prin amestecul de bioxid de sulf și azot care difuzează în direcție inversă, de la suprafață spre interior.

Coeficientul de difuziune al oxigenului în amestecul dat este de 0,1 cm^2/s. Cu toate acestea, coeficientul de difuziune calculat pe baza datelor experimentale este de 0,000 01 cm^2/s, adică de 10 000 ori mai mic. Micșorarea coeficientului de difuziune poate fi explicată prin dimensiunile mici ale porilor.

La ridicarea temperaturii peste o valoare anumită, care depinde de condițiile de prăjire, viteza de oxidare a sulfurii feroase și a disulfurii feroase începe să scadă. Pentru piritele de oricare compoziție, punctul de inflexiune se observă la temperatura de circa 900 °C. Acest fenomen se explică prin micșorarea numărului de pori și a dimensiunilor lor, adică printr-un început de vitrifiere. Deoarece temperatura de topire a sulfurii feroase, a oxidului feric și a celorlalți compuși, este mult peste 900 °C, vitrifierea se produce, probabil, în urma topirii amestecului eutectic de sulfură feroasă și de oxid feric ce se formează. Rezultatele experiențelor efectuate au dat următoarele indicații în această privință. Pirita de Ural, mărunțită, a fost încălzită pînă la vitrifiere; porțiunea nevitrifiată a fost separată de cea vitrifiată și ambele probe au fost analizate. În porțiunea vitrifiată s-au identificat (în cifre rotunjite): 32% Fe_2O_3, 14% FeS și 26% Fe_3O_4, iar în cea nevitrifiată, 85% Fe_2O_3 și absența FeS și Fe_3O_4. Punctul la care începe vitrifierea depinde de calitatea piritei și de dimensiunile particulelor ei. Cu micșorarea dimensiunilor particulelor, temperatura de început de vitrifiere scade.

Condițiile optime de prăjire a piritei

După caracterul ei, prăjirea piritei se apropie de procesul de ardere a combustibilului solid și a gazificării sale. Realizările în acest domeniu al tehnicii, în special arderea combustibilului în stare de suspensie, gazificarea în așa-numitul strat în fierbere aparentă (v. pag. 272), se aplică și la fabricarea bioxidului de sulf.

Randamentul de produs, la prăjirea piritei, nu este limitat de starea de echilibru și este determinat de viteza de desfășurare a procesului. Condițiile optime pentru conducerea procesului sînt acelea la care se realizează cea mai mare viteză de prăjire. Cum se știe, viteza de prăjire este limitată de viteza de difuziune a oxigenului. Difuziunea este considerabil accelerată în cazul micșorării dimensiunilor particulelor de pirită, dacă se creează, în același timp, condițiile pentru spălarea suprafeței exterioare a particulelor, de către gaz. De aceea, prăjirea piritei fin mărunțite, în stare de suspensie, se desfășoară cu viteza cea mai mare. Datele industriale cu privire la prăjirea piritei de flotație în suspensie, în cuptoare speciale, confirmă pe deplin această ipoteză: în aceste cuptoare, reacția se termină în 4—6 s. Prăjirea în strat a piritei (inclusiv cea de flotație) pe etajele cuptorului mecanic necesită, însă, circa 10 h, adică un timp de cîteva mii de ori mai mare.

Deoarece durata prăjirii depinde, în cea mai mare parte, de dimensiunile particulelor, particulele de pirită nu trebuie să se deosebească prea mult între ele prin dimensiunile lor.

Influența dimensiunii particulelor asupra prăjirii complete a piritei poate fi ilustrată prin date experimentale industriale. Cenușile de pirită obținute în cuptorul mecanic au fost împărțite în fracțiuni, în raport cu dimensiunile particulelor, determinîndu-se la fiecare fracțiune conținutul în sulf. In diferitele fracțiuni s-a găsit următorul conținut în sulf:

Dimensiunile particulelor, mm	Conținutul în sulf, %
sub 3	0,9
3—5	1,7
5—7	4,1
7—10	6,2
peste 10	15,1

Dimensiunile particulelor se aleg ținîndu-se seamă nu numai de influența acestui factor asupra vitezei procesului de prăjire, ci acordîndu-se atenție și consumului de energie pentru fărîmițare, consum care crește repede cu mărirea fineței de măcinare. De asemenea, trebuie să se țină seamă de tendința materialului solid, fărîmițat, de a se pulveriza și de posibilitatea antrenării unei cantități considerabile de pirită, odată cu gazul. De aceea, pirita brută, care vine din mină în bucăți pînă la 200 mm sau chiar mai mult, se mărunțește în bucăți cu dimensiuni de 3—10 mm. Dimensiunile particulelor de pirită de flotație sînt determinate de condițiile procesului de flotație.

Din datele privitoare la influența temperaturii asupra vitezei procesului, rezultă că temperatura de prăjire trebuie să se apropie de temperatura de aglomerare a materialelor solide. Nu există argumente pentru a se menține o temperatură deosebită pentru diferitele trepte ale reacției. Este cu totul nerațional să se scadă temperatura spre sfîrșitul procesului, atunci cînd reacția se încetinește mult, datorită scăderii mari a vitezei de difuziune a oxigenului.

Pentru a se asigura o funcţionare îndelungată şi sigură, la temperaturi înalte, a pieselor metalice ale cuptorului, ele trebuie confecţionate din materiale speciale, rezistente la căldură.

La prăjirea piritei în stare de suspensie, temperatura poate fi cu 100...150 °C mai înaltă decît la prăjirea piritei în bucăţi, pe etajele cuptorului mecanic. Procesul poate fi condus şi la o temperatură care depăşeşte punctul de topire al cenuşii, adică în acelaşi fel ca la gazificare, cu îndepărtarea zgurii în stare lichidă.

Piritele se prăjesc într-un curent de aer, la presiunea atmosferică. S-a dovedit că folosirea presiunii înalte nu este necesară. Mărirea conţinutului în oxigen — utilizarea aerului îmbogăţit — intensifică procesul de prăjire şi cel de prelucrare ulterioară a gazului; acest procedeu nu este încă dezvoltat pe scară largă. Pirita şi aerul, în contracurent, dau posibilitatea de a avea o concentraţie maximă în oxigen spre sfîrşitul procesului, cînd accesul oxigenului spre suprafaţa sulfurii feroase este mult mai dificil. De aceea, contracurentul permite să se micşoreze conţinutul în sulf al cenuşilor de pirită.

Prăjirea piritei, la fel ca şi arderea combustibilului solid, se face cu aer în exces. În cuptoarele mecanice cu etaje este nevoie de un exces de aer pînă la 1,6 din cantitatea stoechiometrică; în acest caz, conţinutul în bioxid de sulf al gazului este egal cu circa 9%. Excesul de aer este necesar nu numai pentru a asigura o viteză suficientă a procesului, ci şi pentru menţinerea temperaturii optime în cuptor. Cînd se lucrează fără exces de aer, temperatura poate să se ridice, datorită căldurii de reacţie, cu 300...400 °C peste cea admisibilă.

Pregătirea piritei pentru prăjire

Pirita, expediată fabricilor în vagoane de cale ferată, se descarcă în depozite. Operaţia de descărcare a vagoanelor şi de distribuire a piritei în depozite este mecanizată. Pirita de flotaţie, uscată în fabricile de concentrare pînă la o umiditate de 4—5%, se trimite direct din depozit la prăjire. Pirita brută trebuie mărunţită, în prealabil, la 6—10 mm.

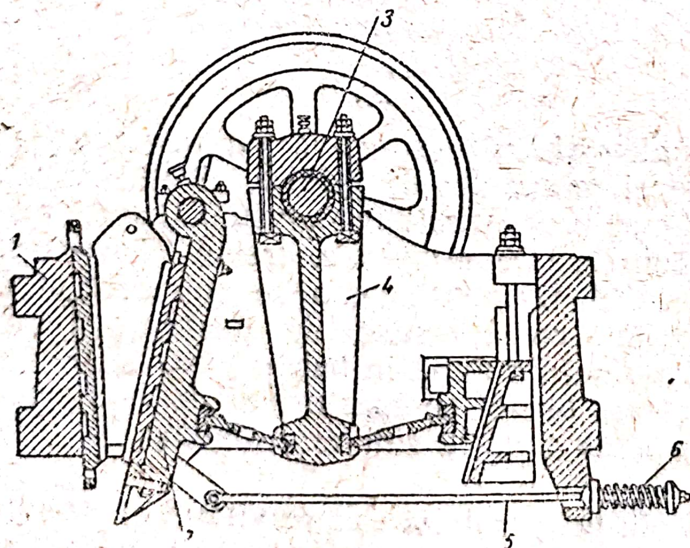


Fig. 160. Concasor cu fălci:
1 — falcă fixă; 2 — falcă mobilă; 3 — ax excentric; 4 — bielă; 5 — bară; 6 — arc

Concasarea şi mărunţirea piritei cer un mare consum de energie, care creşte mult, pe măsura creşterii gradului de mărunţire. În cazul mărunţirii materialului în două şi în mai multe trepte, consumul de energie se micşorează.

De obicei, bucăţile de pirită se sfărîmă la început în *concasoare cu fălci* (fig. 160), pînă la dimensiunea de 35—40 mm. Pirita intră în spaţiul dintre

falca fixă *1* și falca mobilă *2* și este zdrobită prin presarea fălcii mobile, care execută o mișcare de basculare.

Prin rotirea axului excentric *3*, biela *4*, care este montată pe ax, execută o mișcare oscilantă în sus și în jos. În cazul cursei ascendente a bielei, falca mobilă se apropie de cea fixă, iar în cazul cursei descendente se depărtează. Bara *5* trage falca mobilă cu ajutorul arcului *6*.

Pirita fărîmițată cade prin deschiderea inferioară dintre fălci și trece pe ciur. Aici se separă bucățile cu dimensiuni peste 10 mm, care sînt trimise pentru mărunțire în concasorul cu valțuri.

Schema de funcționare a concasorului cu valțuri este reprezentată în fig. 161. Cele două valțuri *1* și *2* se rotesc în sens invers. Pirita este prinsă între valțuri și mărunțită. Axul valțului *1* este fixat în lagăre mobile și valțul este menținut pe loc cu ajutorul arcului *3*. Acesta ferește valțul de deteriorări, în cazul cînd ar pătrunde bucăți de material mai dure decît pirita.

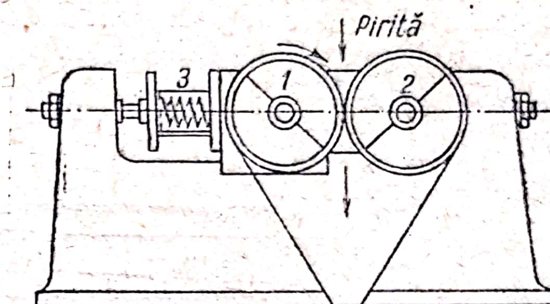


Fig. 161. Schema de funcționare a concasorului cu valțuri:
1 și *2* — valțuri; *3* — arc

Bucățile de pirită care au dimensiunile stabilite sînt trimise, cu ajutorul unui transportor, spre cuptoarele de prăjire. Pirita se deplasează în secția de măcinare cu ajutorul elevatoarelor și al transportoarelor.

Cuptoarele pentru prăjirea piritei

Pentru obținerea bioxidului de sulf, pirita se prăjește în cuptoare speciale de prăjire. Indicii de producție ai bioxidului de sulf depind în primul rînd de modul cum funcționează cuptoarele. Din acești indici cei mai importanți sînt:

1. Compoziția *gazului rezultat la prăjire* (minimum 9% SO_2).
2. Randamentul de produs, adică gradul de utilizare a sulfului din pirită, care se poate aprecia după conținutul în sulf al cenușii (maximum 2% S).
3. Producția specifică a cuptorului, adică, capacitatea de producție, în unitatea de timp, pe unitatea de suprafață a vetrei sau pe unitatea de volum a cuptorului.

Piesele cuptorului de prăjire funcționează la temperatură înaltă, în mediu coroziv. Acest fapt implică acordarea unei atenții deosebite creării de condiții care să asigure durabilitatea pieselor și a cuptorului, în ansamblu.

Indicii de funcționare depind de construcția cuptorului și de condițiile de utilizare a acestuia.

În fig. 162 este reprezentat *cuptorul mecanic cu mai multe etaje* tip uzina chimică Voskresensk (cuptorul BX3), foarte mult întrebuințat în industria sovietică. Acest tip de cuptor se folosește, de asemenea, la prăjirea minereurilor pentru obținerea de metale neferoase.

Mantaua verticală cilindrică a cuptorului este confecționată din oțel carbon și este căptușită cu cărămidă refractară. Cuptorul are opt etaje *1*, dintre care etajul superior servește la uscarea, iar celelalte — la prăjirea

piritei. În interiorul cuptorului este montat axul vertical 2 (cu diametrul de circa 0,9 m), pe care sînt fixate brațele 3, cîte două la fiecare etaj al cuptorului. Pe brațe sînt montate ghiarele 4. Axul, împreună cu brațele, sînt rotite de un motor electric, printr-un mecanism de transmisie. Axul execută circa o rotație pe minut. În bolțile etajelor sînt amenajate orificiile 5, dispuse pe bolțile II, IV și VI în jurul axului, iar pe bolta I, III și V — la periferie.

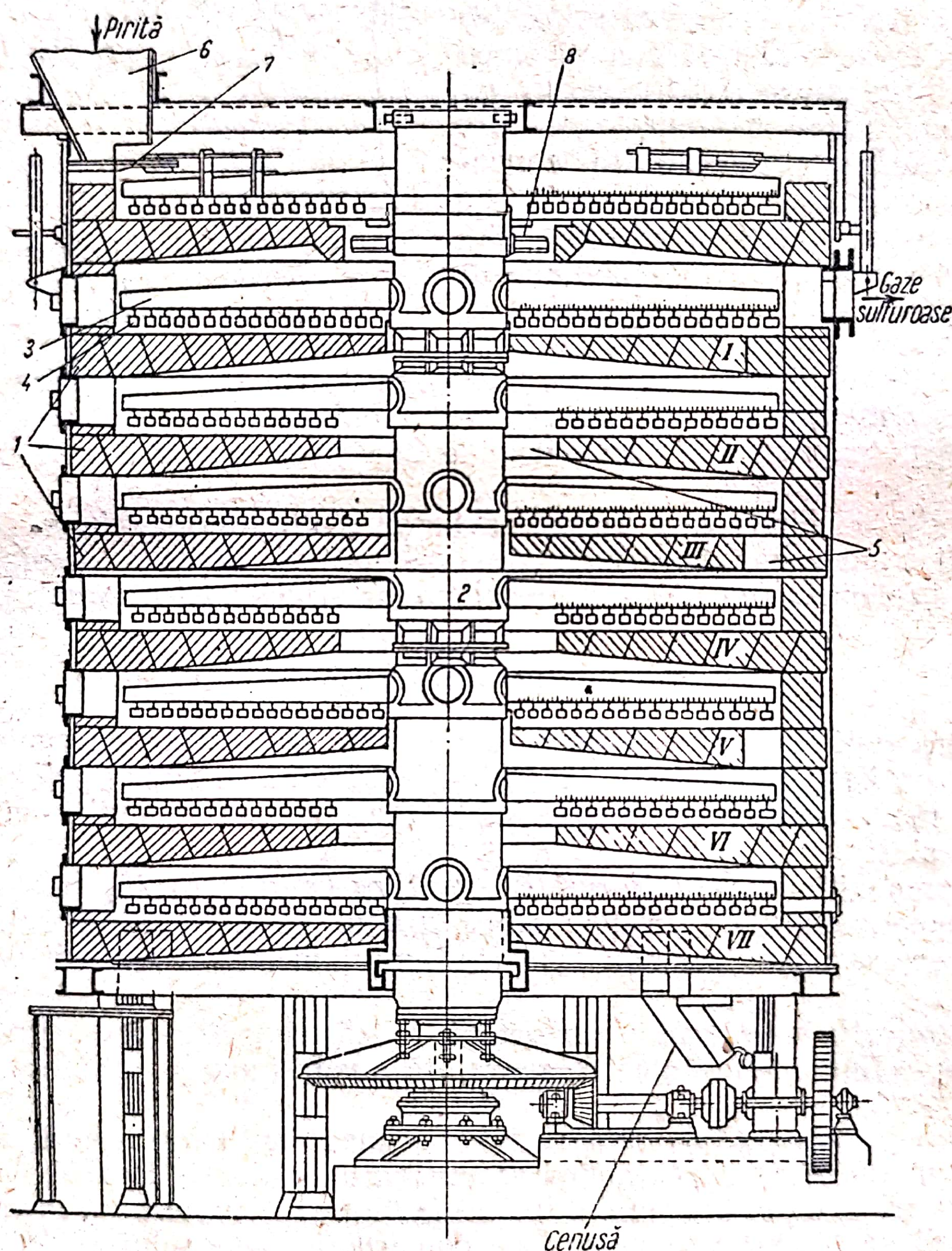


Fig. 162. Cuptor mecanic cu mai multe etaje, pentru prăjirea piritei (BX3): *1* — etaje; *2* — ax; *3* — brațe; *4* — ghiare; *5* — orificii în bolțile etajelor; *6* — alimentator; *7* — dispozitiv de alimentare; *8* — taler de alimentare

Din alimentatorul *6*, pirita cade pe bolta superioară a cuptorului, fiind scoasă de pe platforma inferioară a alimentatorului cu ajutorul dispozitivului de alimentare *7*. Ghiarele brațelor deplasează treptat pirita spre orificiul inelar din jurul axului, prin care ea trece pe talerul de alimentare *8*. Rolul acestuia este de a îndrepta pirita în primul etaj de prăjire și, în același timp, de a împiedica ieșirea gazului din cuptor în atmosferă. În etajul

superior, pirita se usucă datorită încălzirii, pe fața interioară, cu gaze fierbinți.

Prin partea inferioară a cuptorului intră aerul prin 12 orificii situate deasupra ultimului etaj (al șaptelea). Este posibilă, de asemenea, intrarea suplimentară a aerului, în etajul al patrulea.

Materialul prăjit se deplasează în fiecare etaj de la margine spre ax sau în sens invers, datorită înclinării corespunzătoare a suprafețelor ghiarelor montate pe brațe. Prin orificiile etajelor, materialul trece în jos, la etajul următor; cenușa din ultimul etaj se scurge în vagonete. Gazele circulă în cuptor de jos în sus, în sens opus mișcării materialului solid și ies din cuptor prin primul etaj de prăjire, printr-un canal de gaze.

În scopul răcirii cu un curent de aer, axul și brațele sînt goale în interior; axul are în interior o țeavă concentrică, iar brațele au șicane. Spațiile interioare ale axului și brațelor sînt unite între ele astfel, încît aerul, care pătrunde în interiorul axului prin partea inferioară, trece prin brațe și iese prin partea superioară a axului.

Durata mijlocie de funcționare a ghiarelor confecționate din fontă cenușie obișnuită este de două săptămîni, iar a brațelor — de trei luni. Ghiarele din fontă rezistentă la temperaturi înalte, cu un adaos de 1,5—3% Cr și de 3—4% Si, funcționează mai mult de cît trei luni.

Datorită unei oarecari egalizări a vitezei de reacție, provocată de contracurent, în etajele cuptorului se menține o temperatură mai mult sau mai puțin uniformă. Repartizarea aproximativă a temperaturii gazului, pe etaje, este următoarea:

	Temperatura, °C		Temperatura, °C
Etajul I	750	Etajul V	730
Etajul II	850	Etajul VI	710
Etajul III	870	Etajul VII	590
Etajul IV	850		

În etajul superior, temperatura gazului rezultat scade, datorită răcirii de către pirita care intră în cuptor.

Gazul iese din cuptor cu temperatura de peste 500 °C, iar cenușa — cu o temperatură de circa 500 °C.

În acest tip de cuptoare se prăjește atît pirita obișnuită cît și cea de flotație, amestecurile lor, ca și amestecurile cu pirită carboniferă.

Dimensiunile cuptorului descris sînt următoarele: diametrul circa 6 m, înălțimea totală circa 8 m, diametrul axului 920 mm, distanța dintre etaje 450 mm, suprafața etajelor de prăjire 140 m². Cuptorul este înzestrat cu un electromotor de 4,5 kW, pentru rotirea axului, și cu un ventilator, pentru aerul care răcește axul; debitul ventilatorului este de 5 000 m³/h.

Datorită mișcării fruntașilor în producție și pe baza cercetărilor efectuate în institutele științifice sovietice, intensitatea cuptoarelor BX3 a fost sporită de 2,5 ori, iar în unele fabrici — chiar de 3,5 ori.

Prăjirea piritei se execută, de asemenea, și în cuptoare cilindrice orizontale rotative. Acest tip de cuptoare este folosit pe scară largă în industria cimentului. Aceste aparate mecanizate, în contracurent și cu funcționare continuă, sînt asemănătoare, în ce privește caracteristicile lor de funcționare, cu cuptoarele mecanice. Ele sînt formate din cilindri de oțel (căptușiți cu material refractar), cu lungimea pînă la 30 m și cu diametrul de circa 3 m. Aceste cuptoare se montează cu o înclinare mică față de ori-

zontală. Cuptorul se rotește încet, efectuînd o rotație în decurs de circa 5 min; materialul prăjit se deplasează, treptat, de la capătul superior al cuptorului spre cel inferior.

În principiu, cuptorul pentru prăjirea piritei în stare de suspensie se deosebește de cuptoarele descrise. Problema prăjirii piritei în stare de suspensie a apărut atunci cînd industria a căpătat un nou tip de materie primă cu sulf — pirita de flotație. La prăjirea piritei de flotație în cuptoarele mecanice cu mai multe etaje, accesul oxigenului din aer nu este asigurat la fiecare particulă. Cu totul alte condiții sînt create în cuptoarele pentru prăjirea piritei în stare de suspensie.

Cuptorul (fig. 163) este compus dintr-un cilindru de cărămidă refractară, închis într-o carcasă de oțel. Pirita pulverulentă și aerul pătrund în cuptor pe la partea inferioară, iar prăjirea piritei are loc în tot spațiul cuptorului. Pentru prăjirea completă a piritei, se introduce aer suplimentar. Cenușa este îndepărtată din cenușarul situat în partea inferioară a cuptorului. Cu cît este mai mare capacitatea de producție a unui asemenea cuptor față de cel cu etaje, se poate vedea din faptul că pirita rămîne în el numai cîteva secunde, pe cînd în cuptorul cu etaje pirita rămîne cîteva ore. O astfel de accelerare a procesului se realizează datorită măririi suprafeței de contact a gazului cu pirita. În același timp, apare posibilitatea de a se prăji pirita cu un exces mai mic de aer, ceea ce duce la ridicarea temperaturii și, deci, la accelerarea reacției. În mod corespunzător, conținutul în bioxid de sulf al gazelor se mărește pînă la 12% și chiar mai mult. Aceste cuptoare dau un gaz cu un conținut mărit de praf (de la 25 pînă la 100 g/m³N). Desfășurarea rapidă a procesului de prăjire, un regim stabil în cuptoare, o compoziție constantă și o cantitate constantă de gaze, se pot obține numai în cazul alimentării uniforme a cuptorului cu pirită și cu aer. Pentru aceasta este nevoie ca procesul să fie automatizat.

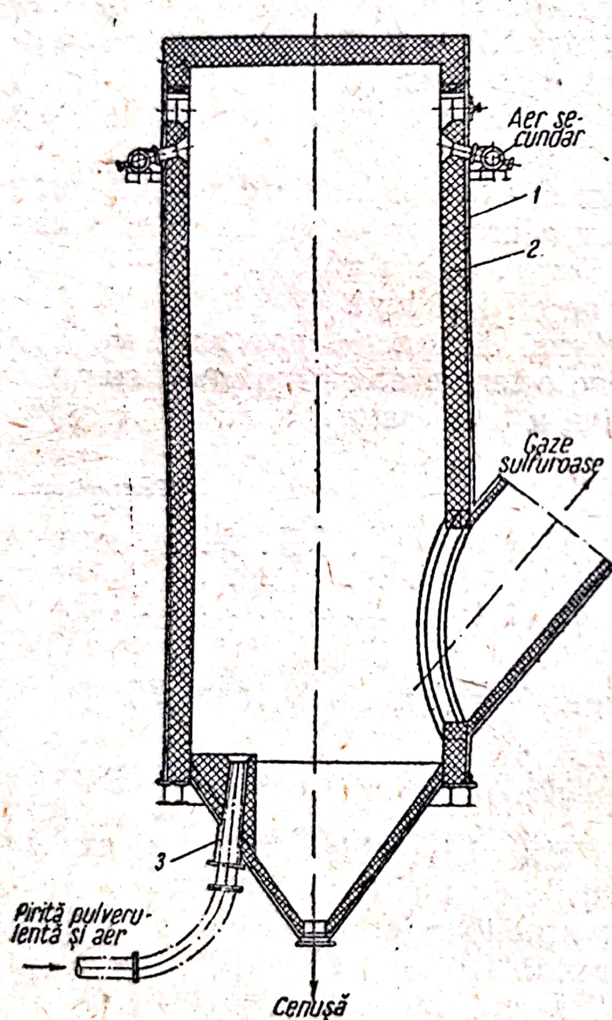


Fig. 163. Cuptor pentru prăjirea piritei în stare de suspensie
1 — manta; 2 — căptușeală; 3 — injector

Utilizarea cenușilor de pirită. Produsul solid de ardere, cenușa de pirită, în afară de oxizi de fier, conține sulfură de fier nereacționată, oxizii altor metale, sulfați ai metalelor alcalino-pămîntoase, ai plumbului, zincului, cuprului, cobaltului, silice și alte substanțe. Cenușa conține, în medie, 47% fier, adeseori și cupru, uneori argint și aur. Cenușile obținute reprezintă pînă la 70—80% din greutatea piritei.

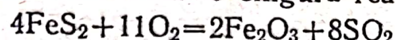
Cum se vede din compoziția ei, cenușa de pirită este un material valo-

ros. In cazul unui conținut de minimum 0,75% cupru și de minimum 0,6 g aur/t, este rentabil să se extragă aceste metale. In acest scop, cenușa măcinată poate fi prăjită din nou, în amestec cu clorură de sodiu, la 500 °C, cu solubilizarea ulterioară a clorurilor metalelor, cu ajutorul acizilor. Dacă se urmărește numai extragerea cuprului, cenușa se tratează cu acid sulfuric diluat.

Cenușile nu pot fi folosite direct pentru topirea în furnale. Cenușa trebuie transformată în bucăți de material poros și apoi trebuie desulfurată. In acest scop, cenușile se ard în amestec cu un combustibil, în cuptoare tubulare rotative, sau în aparate speciale, pe benzi de aglomerare. Cenușa aglomerată reprezintă un material bun pentru fabricarea fontei. Din cenușile care conțin cupru se obține fonta cuproasă.

Bilanțul materialelor la cuptorul de prăjire a piritei. Date inițiale. Capacitatea de producție a cuptorului este de 30 t de pirită în 24 h. Pirita (uscată) conține 42,4% S; umiditatea ei este de 3%. Coeficientul de exces de aer $\alpha = 1,6$. Randamentul de bioxid de sulf $\eta = 97,4\%$. Umiditatea aerului este de 1,37 mol% (temperatura aerului 20 °C, umiditatea relativă 60%).

Pentru simplificare, se consideră că tot sulful conținut în pirită se găsește în compusul FeS_2 și că prin prăjire are loc numai o singură reacție:



$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

Pierderea de material solid, antrenat de gazul rezultat, nu se trece într-un capitol separat al consumului.

Calculul pentru 1 mol FeS_2:

1. Greutatea impurităților din minereu, în kg la 1 kmol de FeS_2, se notează cu x. Pornind de la conținutul în sulf a piritei de 42,4%, se alcătuiește ecuația:

$$\frac{64,13}{120+x} = 0,424$$

în care:

64,13 este dublul greutății atomice a sulfului;

120 — greutatea moleculară a FeS_2.

De aici, $x = 31,1$ kg. Greutatea de pirită uscată care conține 1 kmol FeS_2 este egală cu 151,1 kg.

2. Cantitatea de apă în pirită:

$$\frac{151,1 \cdot 3}{97 \cdot 18} = 0,26 \text{ kmol, sau } 5,28 \text{ kg}$$

3. Oxigen intrat:

$$\frac{11}{4} \cdot 1,6 = 4,4 \text{ kmol, sau } 140,8 \text{ kg}$$

4. Azot intrat:

$$\frac{4,4 \cdot 79,1}{20,9} = 16,7 \text{ kmol, sau } 468 \text{ kg}$$

5. Apă intrată cu aerul:

$$(16,7+4,4)\ 0,013\,7 = 0,289 \text{ kmol, sau } 5,20 \text{ kg}$$

6. Sulfură de fier rămasă nereacționată:

$$1(1-0,974) = 0,026 \text{ kmol, sau } 3,10 \text{ kg}$$

7. Oxid de fier obținut:

$$\frac{2 \cdot 0,974}{4} = 0,487 \text{ kmol, sau } 77,8 \text{ kg}$$

8. Bioxid de sulf obținut:

$$\frac{8 \cdot 0,974}{4} = 1,948 \text{ kmol, sau } 124,9 \text{ kg}$$

9. Oxigen nereacționat:

$$4,4 - \frac{11}{4} \cdot 0,974 = 1,72 \text{ kmol, sau } 55,0 \text{ kg.}$$

Se calculează factorul de transformare cu care trebuie înmulțite valorile obținute,

pentru a trece de la bilanțul pentru 1 kmol de FeS_2 la bilanțul de capacitate de producție pe oră:

$$K=\frac{30\,000}{24\ (151{,}1+5{,}28)}=8{,}00$$

Rezultatele calculelor sînt redate în tabela 32.

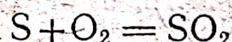
Tabela 32

Bilanțul materialelor la prăjirea piritei (pentru capacitatea de producție, pe oră, a cuptorului)

Intrat	kg	Ieșit	kg	m³N
Pirită uscată	1 210	Cenușă de pirită . .	896	—
Umiditatea piritei . . .	42,5	Bioxid de sulf . . .	1 000	349
Oxigen	1 126	Oxigen	440	308
Azot	3 790	Azot	3 790	2 990
Umiditatea aerului . .	41,6	Vapori de apă . . .	84,1	98,3
Total . .	6 210	Total . .	6 210	3 745

Arderea sulfului

În comparație cu prăjirea piritei, arderea sulfului este un proces mult mai simplu. Reacția



$$S+O_2=SO_2$$

decurge repede și complet. Dacă sulful este lipsit de arsen și de alte impurități care otrăvesc catalizatorul, gazul obținut poate fi îndreptat direct (fără purificare) la fabricarea acidului sulfuric prin metoda de contact. În cazul acesta, căldura gazelor poate fi folosită, în prealabil, pentru producerea aburului.

Construcția cuptorului pentru arderea sulfului se simplifică mult, în cazul arderii sulfului în stare topită și în stare solidă.

În fig. 164 este reprezentată schema instalației de ardere a sulfului. Sulful se trimite în vasul de topire *1*, din beton, încălzit cu serpentine de abur. Sulful topit este pompat în filtrul *2*, unde se separă de impurități.

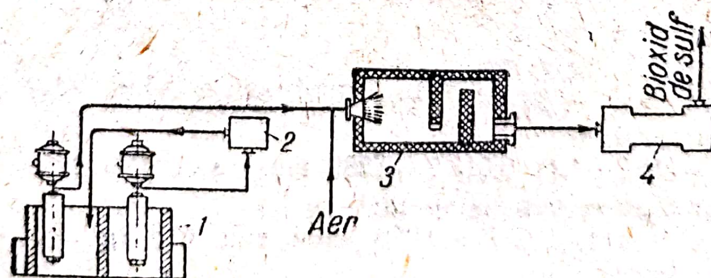


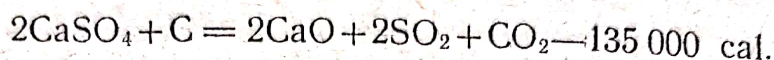
Fig. 164. Schema instalației de ardere a sulfului:
1 — vas de topire; *2* — filtru; *3* — cuptor; *4* — recuperator de căldură (cazan de abur)

Sulful purificat trece în al doilea compartiment al vasului de topire, de unde este pompat, printr-un injector, în cuptorul *3*. Cuptorul este alcătuit dintr-un cilindru de oțel, căptușit. Aerul care intră în cuptor trece, în prealabil, prin filtru și prin turnul de uscare, stropit cu acid sulfuric con-

centrat, în vederea îndepărtării impurităților care otrăvesc catalizatorul. Din cuptor, gazul intră în cazanul de abur *4* și apoi trece direct la fabricarea acidului sulfuric.

Reducerea sulfatului de calciu

Bioxidul de sulf se obține prin reacția dintre sulfatul de calciu și cărbune:



$$2CaSO_4 + C = 2CaO + 2SO_2 + CO_2 - 135\,000 \text{ cal.}$$

Reacția se desfășoară la temperatură înaltă și necesită o cantitate mare de căldură. Folosirea ghipsului și a anhidritului ca materie primă locală, în locul piritei transportate de la diferite distanțe, este rațională, cu condiția prelucrării combinate a materiei prime, pentru obținerea bioxidului de sulf o dată cu a clincherului de ciment. În acest scop, în compoziția șarjei, în afară de anhidrit (ghips anhidru) și cocs, se introduce argilă și nisip, în proporțiile necesare pentru obținerea clincherului de ciment. Procesul se execută, de asemenea, în scopul obținerii bioxidului de sulf și a varului.

Procesul se realizează în cuptoare rotative, montate cu o înclinare mică (3,5°) față de orizontală. În prealabil, materialul se usucă și se mărunțește. Materialele solide și gazele circulă în cuptor în contracurent. La capătul superior al cuptorului se introduce șarja, iar la capătul inferior — pulberea de cărbune și aerul. Șarja, deplasîndu-se în cuptor, se încălzește treptat, datorită căldurii dezvoltate prin arderea combustibilului. În partea mijlocie a cuptorului are loc reducerea sulfatului de calciu; la ridicarea ulterioară a temperaturii la circa 1 400 °C, se formează clincherul. Gazul este evacuat din cuptor cu temperatura de circa 500 °C. El conține circa 7,5% SO_2 și, după desprăfuire, este folosit la fabricarea acidului sulfuric.

Capacitatea de producție a cuptorului cu lungimea de 70 m *) și cu diametrul interior de 2,8 m este de 80 t de bioxid de sulf și de 120 t de ciment. În acest caz se consumă 190 t de anhidrit, 20 t de cocs și 45 t de cărbune.

Cercetările efectuate de savanții sovietici au arătat că este rațional să se introducă în șarjă și pirită, în special pirită carboniferă. Aceasta permite să se micșoreze consumul de combustibil, mărindu-se conținutul în bioxid de sulf al gazului. Conținutul în pirită al șarjei este determinat de necesitatea de a obține un clincher cu o anumită compoziție. În locul ghipsului natural se poate prelucra în același mod fosfoghipsul (v. cap. XVI).

Curățirea de praful de cenușă a gazului rezultat la prăjirea piritei

La prăjirea piritei și a altor minereuri de sulf, cum și la descompunerea sulfatului de calciu, antrenarea prafului de către gazele din cuptor este inevitabilă. Gradul de prăfuire a gazului depinde de calitatea materialului prăjit, de condițiile procesului de prăjire și de construcția cuptorului. În cuptoarele mecanice cu etaje, în cazul funcționării cu pirită obișnuită, cantitatea de praf antrenată de gaz reprezintă, în medie, 2,5% din greutatea cenușii (3—5 g cenușă/m³ gaz), iar în cuptoarele rotative — pînă la 5%.

*) Actualmente, se construiesc cuptoare rotative pentru ciment, cu lungimea de 130—150 m.

La prăjirea piritei de flotație în stare de suspensie, praful din gaz atinge pînă la 100 g/m³. Cea mai mare parte din particulele de praf au dimensiunile între 10 și 25 μ.

Desprăfuirea gazelor de praful de cenușă este necesară pentru asigurarea unei funcționări normale a instalațiilor în care are loc prelucrarea bioxidului de sulf.

Pentru desprăfuirea gazelor se folosesc procedee mecanice și electrice. Se utilizează camere de desprăfuire, cicloane și filtre electrice.

În camerele de desprăfuire, praful se depune sub acțiunea gravitației. Aceste aparate voluminoase, cu capacitate de producție mică, care se foloseau anterior în industria acidului sulfuric, sînt actualmente abandonate. În *cicloane* (fig. 165), fluxul gazos circulă de sus în jos, în spirală, astfel încît particulele de praf sînt asvîrlite, datorită forței centrifuge, spre pereții aparatului, cad și sînt adunate într-un vas, de unde se îndepărtează periodic. Aceste aparate sînt eficace, fiind folosite pentru desprăfuirea preliminară a gazului de particulele mai mari de praf.

Cele mai bune aparate pentru desprăfuirea gazului rezultat la prăjire sînt *filtrele electrice.* Filtrul electric (fig. 166) constă dintr-o țeavă metalică *1,* în care atîrnă sîrma *2,* unită prin conductorul *3* cu o sursă de curent electric continuu, de înaltă tensiune. Țeava *1* este pusă la pămînt cu ajutorul conductorului *4*. Într-un asemenea aparat, cîmpul electric este neuniform: tensiunea descrește de la sîrmă spre suprafața țevii.

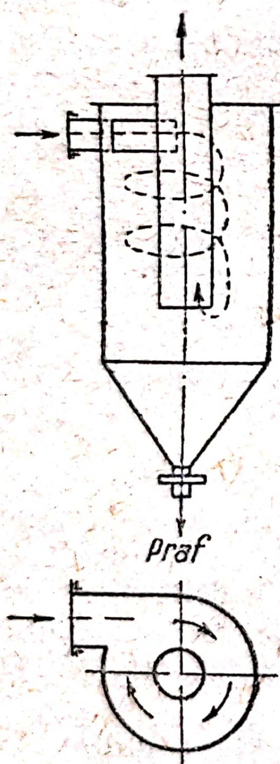


Fig. 165. Schema de funcționare a ciclonului

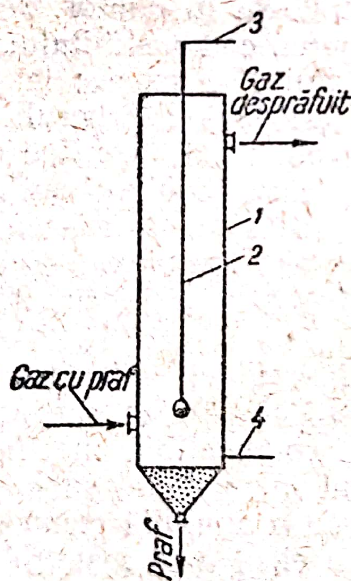


Fig. 166. Schema de funcționare a filtrului electric: *1* — țeavă (electrod de depunere); *2* — sîrmă (electrod cu efect corona); *3* și *4* — conductoare

Gazul care conține praf se trece prin țeavă. Imediat, în jurul sîrmei se formează efectul „corona"; se observă o luminiscență, un zgomot caracteristic, ceea ce denotă ionizarea gazului. Ionii încărcați cu sarcini de același semn ca și sîrma se mișcă spre suprafața țevii, iar ionii încărcați cu sarcini de semn contrar se îndreaptă spre sîrmă. Particulele mici de praf, la întîlnirea cu ionii, obținînd o sarcină de același semn cu sarcina sîrmei, se mișcă, deci, spre suprafața țevii și aici cedează sarcina lor. Deoarece viteza de mișcare a particulelor de praf este proporțională cu diametrul lor, gradul de purificare a gazului depinde foarte mult de dimensiunile particulelor de praf. Sîrma se numește electrod cu efect corona, iar țeava se numește electrod de depunere.

Filtrele electrice sînt alimentate cu curent continuu. Electrozii „corona" se unesc cu polul negativ al redresorului, deoarece viteza de mișcare a ionilor negativi este mai mare în cîmpul electric decît aceea a ionilor pozi-

tivi. Particulele de praf se depun parțial și pe electrodul corona. In fig. 167 este reprezentat un filtru electric vertical (în secțiune longitudinală), alimentat cu curent continuu cu tensiunea de circa 60 000 V. In camera de cărămidă *1* (dimensiuni aproximative: înălțimea 11 m, lungimea 5,5 m, lățimea 5 m) sînt montați nouă electrozi verticali de depunere *2*, formînd o rețea din sîrmă de oțel împletită și înfășurată pe cadre. Intre rețele sînt suspendate conductoarele *3*, din sîrmă de 2 mm, la care se aplică curentul. Sub electrozi este montat colectorul de praf *4*, înzestrat cu un dispozitiv de închidere. Gazul trece prin filtrul electric de jos în sus. Deconectarea filtrului se face cu ajutorul închiderilor cu clopote. Praful, care se acumulează pe rețele și pe conductoarele cu efect corona, este scuturat periodic (la fiecare 2—4 h), prin lovituri de ciocan date pe cadrele pe care sînt suspendați electrozii. La tipurile noi de filtre electrice, această operație se efectuează automat.

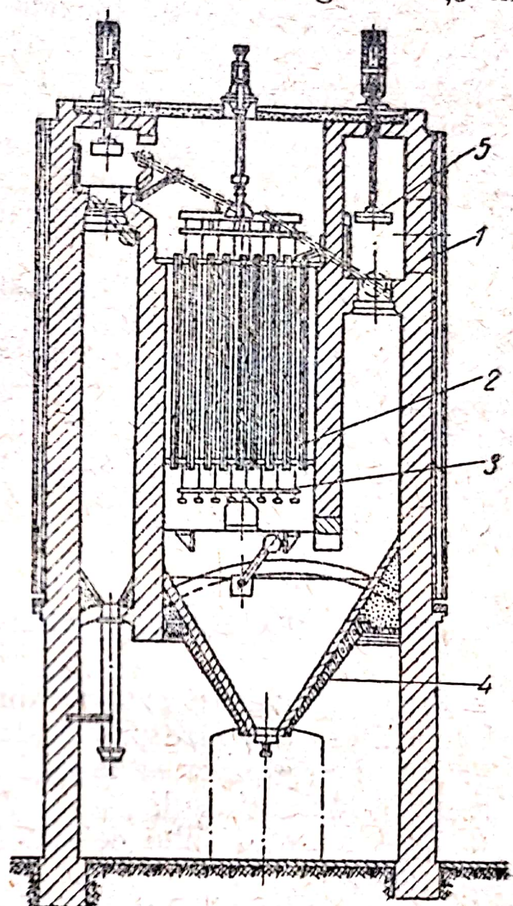


Fig. 167. Filtru electric vertical:
1 — cameră; *2* — electrozi de depunere; *3* — conductoare corona; *4* — colector de praf; *5* — închideri cu clopote

Temperatura gazului, la intrarea în filtrul electric, nu trebuie să treacă de 450 . . . 475 °C, pentru a se evita deteriorarea construcțiilor metalice și aglomerarea prafului. Temperatura inferioară limită (275 °C) este determinată de temperatura de condensare a acidului sulfuric, care se formează la răcirea gazului.

Temperatura gazului rezultat la prăjire, la ieșirea din cuptor variază de la 500 pînă la 900 °C, în funcție de tipul cuptorului. Căldura gazului poate fi folosită pentru producerea aburului, răcind gazul în recuperatorul de căldură, înainte de introducerea lui în filtrul electric.

Concentrarea și lichefierea bioxidului de sulf

Problema utilizării complete a gazelor care conțin bioxid de sulf și care se obțin în cuptoarele metalurgice este legată de rezolvarea problemei concentrării bioxidului de sulf. Utilizarea directă a acestor gaze la fabricarea acidului sulfuric este rațională, actualmente, numai în cazul cînd gazul conține peste 4% bioxid de sulf. Fabricarea acidului sulfuric din bioxid de sulf lichid prezintă, însă, o serie de avantaje față de celelalte metode. In afară de aceasta, bioxidul de sulf se folosește în diferite domenii ale economiei naționale. El este un bun agent frigorigen, se folosește ca mijloc de conservare și într-o serie de industrii chimice. O mare importanță au sărurile acidului sulfuros — sulfiții.

Fabricarea bioxidului de sulf concentrat și a bioxidului de sulf lichid poate fi realizată prin diferite procedee, care se reduc la extragerea bioxidului de sulf din amestecul gazos, cu ajutorul solvenților sau al reactivilor chimici, cu separarea ulterioară a bioxidului de sulf, în stare concentrată, și cu recircularea absorbantului regenerat. Ca solvent se folosește, de exemplu, xilidina; aceasta, cu bioxidul de sulf formează combinații nestabile, care se descompun prin încălzire.

Fabricarea bioxidului de sulf lichid poate fi combinată cu aceea a sulfatului de amoniu. După acest procedeu, bioxidul de sulf se extrage din gaz cu o soluție apoasă de amoniac, obținîndu-se o soluție de sulfit de amoniu. Din acesta din urmă, cu ajutorul acidului sulfuric, se separă bioxidul de sulf în stare concentrată iar din soluție, prin evaporare, cristalizează sulfatul de amoniu.

Punctul de fierbere al bioxidului de sulf este de —10,09 °C, la presiunea atmosferică. La +25 °C, presiunea vaporilor saturați este egală cu 3,82 ata. De aceea, pentru lichefierea bioxidului de sulf 100%, este suficientă comprimarea lui la presiunea de circa 4 ata și răcirea la temperatura obișnuită, într-un răcitor cu apă. Înainte de comprimare, gazul se usucă cu ajutorul acidului sulfuric concentrat.

Bioxidul de sulf lichid se păstrează și se transportă în cisterne și în recipiente (tuburi) de oțel.

3. FABRICAREA ACIDULUI SULFURIC PRIN PROCEDEUL DE CONTACT

Fabricarea acidului sulfuric din bioxid de sulf prin procedeul de contact constă din trei faze principale:

1. Curățirea gazelor de impuritățile dăunătoare procesului oxidării catalitice a bioxidului de sulf.
2. Oxidarea bioxidului de sulf la trioxid de sulf, cu ajutorul unui catalizator solid.
3. Absorbția trioxidului de sulf de către acidul sulfuric care conține apă, obținîndu-se acid sulfuric concentrat și oleum.

Purificarea specială și uscarea gazului

Pentru fabricarea acidului sulfuric prin procedeul de contact, gradul de purificare a bioxidului de sulf, realizat în filtre electrice, pentru separarea cenușii, este insuficient. De aceea, gazul care a fost desprăfuit prin procedeul obișnuit trece (în cazul procedeului de contact) la o purificare specială, suplimentară.

În gazul rezultat la prăjirea piritelor se găsește aproape totdeauna trioxid de arsen, care reprezintă o otravă puternică pentru catalizatorii folosiți în procedeul de contact. O impuritate dăunătoare este, de asemenea, acidul sulfuric, care se formează, la răcire, din vaporii de apă și trioxidul de sulf conținuți în gazul rezultat la prăjire. Vaporii de apă formează acidul, chiar și cu trioxidul de sulf care se obține pe catalizator. De aceea, înainte de a fi introdus în aparatul de contact, gazul trebuie purificat de trioxidul de arsen, de acidul sulfuric și de vaporii de apă. Gazul trebuie curățit suplimentar de praf, deoarece acesta, depunîndu-se pe catalizator, îi reduce activitatea și mărește rezistența instalației.

Gazele ies din filtrele electrice cu temperatura de circa 350 °C. Pentru a separa trioxidul de arsen în filtrele electrice, este necesar ca acesta să treacă, în prealabil, din starea gazoasă în cea solidă.

Punctul de topire al cristalelor de trioxid de arsen, care cristalizează în sistemul monoclinic, este de 315 °C. Presiunea vaporilor de trioxid de arsen cristalizat este:

Temperatura, °C	300	200	100	80
$p_{As_2O_3}$, mm col. Hg	89,1	0,675	$3{,}39 \cdot 10^{-4}$	$2{,}2 \cdot 10^{-7}$

În fig. 168 este reprezentată schema instalației de purificare specială a gazului obținut la prăjirea piritelor. Din filtrele electrice, gazele intră în partea inferioară a primului turn de spălare *1*. Aici, el se răcește la circa 75 °C, venind în contact direct cu acidul sulfuric 70%, introdus pentru stropirea turnului. În al doilea turn de spălare *2*, stropit cu acid sulfuric 30%, gazul se răcește la circa 30 °C. Acidul, care se scurge din turnurile de spălare, se răcește în răcitoarele *7*, stropite cu apă și apoi se trimete din nou, cu pompele, pentru stropirea turnurilor.

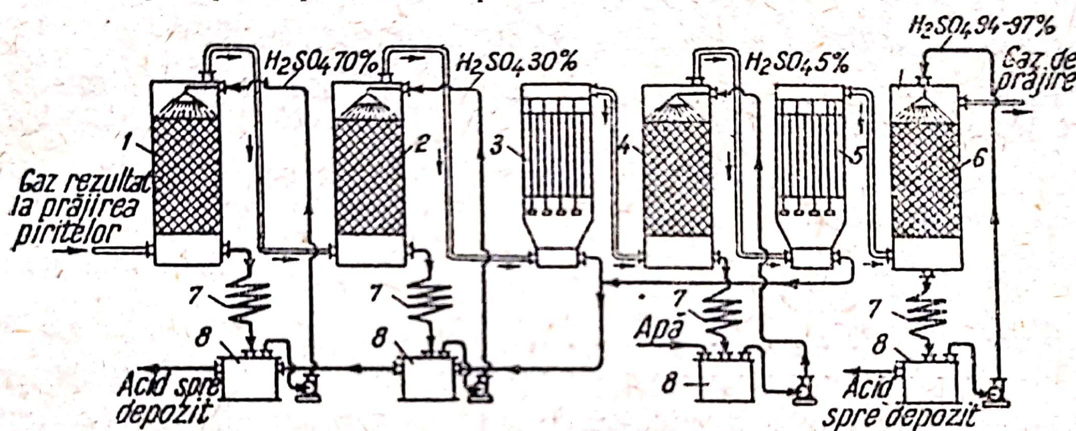


Fig. 168. Schema instalației de purificare specială a gazului provenit de la prăjirea piritelor:

1 și *2* — turnuri de spălare; *3* și *5* — filtre electrice; *4* — turn de umezire; *6* — turn de uscare; *7* — răcitoare; *8* — rezervoare

În turnurile de spălare, gazul se eliberează de praf. Tot aici are loc formarea acidului sulfuric, din trioxidul de sulf care se găsește în gazul de prăjire. Din cauza condensării vaporilor de acid sulfuric, se formează o ceață — picături foarte mici de lichid în suspensie într-o fază gazoasă. Prin răcire, trioxidul de arsen trece direct în stare solidă.

Acidul sulfuric sub formă de ceață și trioxidul de arsen sînt separați numai parțial în turnurile de spălare.

Purificarea gazului de ceața de acid sulfuric se efectuează în filtrele electrice *3* și *5*. Prin trecerea succesivă a gazului prin aceste două filtre electrice se realizează separarea completă. Înainte de cel de al doilea filtru electric, gazul este umezit în turnul *4*, stropit cu acid sulfuric 5%. Datorită umezirii, particulele mici de ceață, rămase în gaz după primul filtru electric, se măresc și se depun complet în cel de al doilea filtru electric. La ieșirea din al doilea filtru, gazul are temperatura de circa 30 °C și este liber de praf, de trioxid de arsen, de trioxid de sulf, și de acid sulfuric sub formă de ceață. Totuși, el nu poate fi încă îndreptat în aparatul de contact, deoarece conține o cantitate mare de vapori de apă.

Uscarea gazului se face în turnul de uscare *6*, stropit cu acid sulfuric concentrat. Pentru uscare se folosește acid de 94—97%; presiunea vapori-

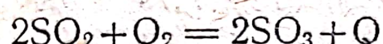
lor de apă deasupra unor astfel de soluții de acid sulfuric este foarte mică. După normele stabilite, gazul trebuie să conțină, după uscare, maximum 0,2 g vapori de apă/m³.

Turnul de spălare este compus dintr-un cilindru de plumb căptușit cu cărămidă antiacidă. Pentru mărirea suprafeței de contact a gazului cu lichidul, turnul se umple cu inele de material ceramic, așezate pe un grătar din andezit.

Turnul de uscare este confecționat din oțel și este căptușit cu cărămidă antiacidă.

Bazele fizico-chimice ale oxidării catalitice a bioxidului de sulf

Reacția de oxidare a bioxidului de sulf



$$2SO_2+O_2=2SO_3+Q$$

se desfășoară cu degajare de căldură, după cum urmează:

Temperatura, °C	25	450	600
Căldura de reacție, cal/mol	22 990	22 660	22 335

Echilibrul ei se deplasează în partea dreaptă, la scăderea temperaturii și reducerea presiunii.

Valorile constantei de echilibru $K_p=\frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}\cdot p_{O_2}^{1/2}}$ sînt redate mai jos:

Temperatura, °C	400	450	500	550	600	650	1 000
K_p	442,4	137,3	50,0	20,5	9,37	4,68	0,167

Reacția de oxidare a bioxidului de sulf decurge cu viteză mare numai la temperaturi peste 400 °C.

Gazul obținut prin prăjirea piritei are compoziția aproximativă: 9,0% SO_2; 8,2% O_2 și 82,8% N_2. Gradul de echilibru al oxidării bioxidului de sulf, în amestecul cu compoziția dată, este de 94,6% la temperatura de 475 °C. Dacă în amestec se adaugă aer, cantitatea de oxigen în exces se mărește și gradul de oxidare crește. Pentru amestecul cu compoziția: 7% SO_2, 11% O_2 și 82% N_2, celelalte condiții rămînînd identice (1 ata, 475 °C), gradul de oxidare este de 96,1%. Oxigenul în exces trebuie adăugat în întregime la începutul reacției. Este suficient ca excesul corespunzător de oxigen să existe spre sfîrșitul reacției, cînd sistemul se apropie de echilibru.

Influența temperaturii asupra stării de echilibru se poate vedea din datele de mai jos, referitoare la un amestec cu compoziția 7% SO_2, 11% O_2 și 82% N_2 și la presiunea de 1 ata:

Temperatura, °C	Gradul de oxidare, %	Temperatura, °C	Gradul de oxidare, %	Temperatura, °C	Gradul de oxidare %
400	99,3	550	86,2	750	31,5
450	97,6	575	80,6	800	21,6
475	96,1	600	73,9	900	10,3
500	93,8	650	59,5	1 000	5,0
525	91,0	700	44,2		

Mecanismul probabil al *oxidării catalitice* a bioxidului de sulf se explică actualmente în felul următor. Moleculele de oxigen sînt adsorbite pe suprafața catalizatorului, disociindu-se în atomi; atomii de oxigen legați de catalizator reacționează cu moleculele de bioxid de sulf care se apropie de

suprafaţa catalizatorului şi astfel se formează trioxidul de sulf adsorbit pe suprafaţa catalizatorului. Faza următoare este desorbţia trioxidului de sulf, ceea ce are ca rezultat că adsorbţia oxigenului devine din nou posibilă pe o anumită porţiune a catalizatorului.

Catalizatorii utilizaţi pentru oxidarea bioxidului de sulf. Catalizatorii se pot împărţi în două grupe. Din prima grupă fac parte catalizatorii de platină, iar din cea de a doua grupă — oxizii metalelor. La început, în industria acidului sulfuric se folosea drept catalizator platina, apoi, în unele fabrici — oxidul de fier. În decursul ultimelor două-trei decenii, aproape toate fabricile au trecut la catalizatori de vanadiu, care, deşi sînt întrucîtva întrecuţi de către cei de platină, în privinţa activităţii, prezintă însă avantaje incontestabile din punct de vedere economic. În U.R.S.S., aceşti catalizatori au fost introduşi pe baza lucrărilor savanţilor sovietici.

Catalizatorii de platină sînt formaţi din platină aplicată pe diferite materiale: azbest, silicagel etc. Platina se răspîndeşte, în stare de pulbere fină, pe suprafaţa suportului, ceea ce micşorează consumul de platină şi măreşte activitatea catalizatorului.

Masele de contact cu vanadiu, în afară de componentul principal, pentoxidul de vanadiu, conţin diferite adaosuri care măresc atît activitatea catalizatorului, cît şi stabilitatea termică şi rezistenţa lui mecanică.

Platina este catalizatorul cel mai activ, în prezenţa ei reacţia desfăşurîndu-se încă de la 400 °C. Al doilea loc, în ceea ce priveşte activitatea, îl ocupă catalizatorii de vanadiu. În prezenţa oxidului de fier, reacţia se desfăşoară suficient de repede numai la temperaturi peste 600 °C. În ceea ce priveşte sensibilitatea la acţiunea otrăvitoare a trioxidului de arsen şi a seleniului, catalizatorii se pot clasa în aceeaşi succesiune. Cel mai uşor este otrăvit catalizatorul de platină. Catalizatorul de vanadiu este otrăvit, în aceleaşi condiţii, numai de cantităţi mai mari de trioxid de arsen; oxidul de fier nu este otrăvit.

Otrăvirea catalizatorilor de vanadiu de către trioxidul de arsen a fost studiată în amănunt de către cercetătorii sovietici. Trioxidul de arsen se oxidează pe catalizator, cu formarea de pentoxid de arsen, legat de catalizator. Pe suprafaţa granulelor de catalizator otrăvit apar agregate de

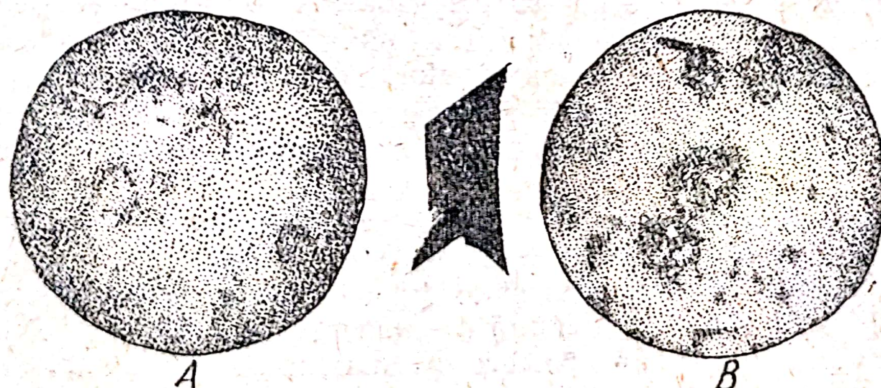


Fig. 169. Suprafaţa granulelor de catalizator de vanadiu, mărită de 50 de ori:
A — catalizator neotrăvit; *B* — catalizator otrăvit

cristale cafenii de pentoxid de vanadiu, atingînd dimensiuni pînă la 0,1 mm (fig. 169). Catalizatorul poate lega numai o anumită cantitate de arsen.

Cu cît temperatura este mai înaltă, cu atît cantitatea maximă de arsen pe care o reține catalizatorul este mai mică. Activitatea catalizatorului scade pe măsura acumulării pentoxidului de arsen și, la saturare, atinge un nivel constant (fig. 170). La temperaturi de peste 600 °C se observă o nouă formă de otrăvire a catalizatorului, datorită formării, în aceste condiții, a unui compus volatil $V_2O_5 \cdot As_2O_5$; masa de contact devine astfel săracă în pentoxid de vanadiu și activitatea ei scade.

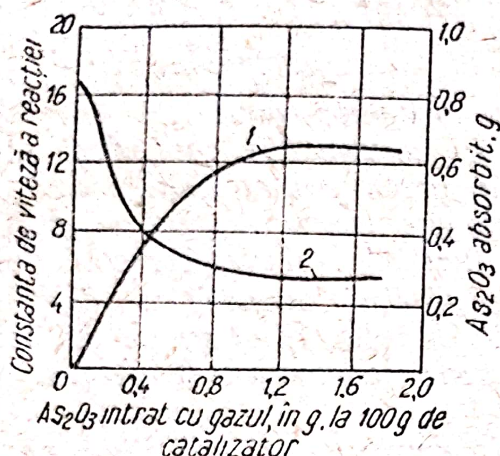


Fig. 170. Variația vitezei de oxidare a bioxidului de sulf în funcție de acumularea pentoxidului de arsen pe catalizator (la 485 °C):

1 — As_2O_3 adsorbit de către catalizator; 2 — scăderea vitezei de oxidare a bioxidului de sulf

Conform datelor de laborator, cantitatea de arsen adsorbită de către catalizatorul de vanadiu scade la adăugarea în amestecul gazos de reacție a unor anumite substanțe, de exemplu acid clorhidric gazos. După cît se pare, în acest caz are loc formarea triclorurii de arsen, volatile.

Otrăvirea catalizatorilor de vanadiu cu trioxid de arsen este ireversibilă, în condiții industriale. Mersul normal al procesului și o capacitate de producție mare se realizează numai în cazul unei purificări minuțioase a gazului, de trioxidul de arsen.

O impuritate dăunătoare în gazul obținut prin prăjirea piritelor este acidul sulfuric sub formă de ceață. Prin reacția lui cu substanțele care intră în compoziția catalizatorului se formează sulfați de fier, sulfat de vanadiu și alți compuși; granulele de catalizator se încleiează, iar activitatea lui scade în mod accentuat. Probabil că pe catalizator se produce o condensare capilară a acidului sulfuric, care are loc la o temperatură mai înaltă decît condensarea obișnuită.

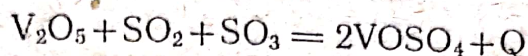
Vaporii de apă nu otrăvesc, de fapt, catalizatorul și urme de astfel de vapori sînt chiar necesare pentru desfășurarea procesului catalitic. Totuși, vaporii de apă reprezintă o impuritate dăunătoare, deoarece iau parte la formarea acidului sulfuric pe catalizator. De aceea, este necesar ca gazul să fie eliberat de ceața de acid sulfuric și de vaporii de apă, evitîndu-se, în același timp, scăderea temperaturii în aparatul de contact, sub limita stabilită.

Catalizatorii de vanadiu sînt otrăviți reversibil de compușii organici, care au proprietatea de a se descompune pe catalizator, cu punerea în libertate a carbonului. Bioxidul și oxidul de carbon nu constituie otrăvuri. Totuși, oxidul de carbon reprezintă o impuritate dăunătoare, deoarece reacționează cu trioxidul de sulf, pe care îl reduce la bioxid de sulf.

Catalizatorii de platină se deosebesc prin stabilitatea termică și prin rezistența mecanică. Durata lor de activitate atinge 15—20 de ani. Catalizatorii pe bază de oxizi, în condiții favorabile de funcționare, sînt, de asemenea, suficient de durabili, putînd funcționa un anumit număr de ani.

Limita inferioară de temperatură pentru activitatea catalizatorilor de vanadiu este de 440 ... 450 °C; limita superioară care caracterizează stabilitatea lor termică este de circa 700 °C. Existența unei limite inferioare a

activității se explică prin capacitatea catalizatorilor de vanadiu de a forma sulfat de vanadil:



$$V_2O_5 + SO_2 + SO_3 = 2VOSO_4 + Q$$

Acest compus este stabil la temperaturi mai joase decît 450 °C și nu are proprietăți catalitice.

Temperatura de aprindere a gazului *), care conține 7% SO_2 și 11% O_2, pe catalizatorul de vanadiu standard este de circa 425 °C **).

Viteza de oxidare a bioxidului de sulf. Viteza reacției de oxidare a SO_2 la SO_3, pe catalizator de vanadiu, poate fi exprimată prin ecuația:

$$\frac{dC_{SO_2}}{d\tau} = kC_{O_2}\left[\frac{C_{SO_2} - C'_{SO_2}}{C_{SO_3}}\right]^{0,8}$$

în care:

C este concentrația curentă;
C' — concentrația la starea de echilibru;
τ — timpul;
k — constanta de viteză a reacției.

Dacă se notează concentrația inițială a SO_2 cu a, cea a O_2 cu b, gradul de transformare a SO_2 în fracțiuni de unitate, în momentul (de timp) τ, cu x și gradul de echilibru al transformării cu x_m, concentrațiile în SO_2, SO_3 și O_2 se exprimă (dacă se neglijează modificarea volumului în cursul reacției) după cum urmează:

$$C_{SO_2} = a(1-x)$$

$$C_{SO_3} = ax$$

$$C_{O_2} = b - \frac{ax}{2}$$

$$C'_{SO_2} = a(1-x_m)$$

Atunci, ecuația precedentă ia forma:

$$\frac{dx}{d\tau} = k\left[\frac{b}{a} - \frac{x}{2}\right]\left[\frac{x_m}{x} - 1\right]^{0,8}$$

S-au obținut următoarele valori ale constantei vitezei de oxidare a bioxidului de sulf, pentru unul dintre catalizatorii de vanadiu:

Temperatura, °C	450	500	550	600
k	1,05	2,90	7,03	15,68

În fig. 171 este redată curba variației gradului de transformare a SO_2 în SO_3 pe catalizatorul de vanadiu, în funcție de timpul de contact, calculată cu această ecuație (la 475 °C și la o compoziție inițială a gazului de 7% SO_2 și 11% O_2). Din diagramă rezultă că pentru oxidarea a 65% bioxid de sulf este nevoie de 0,5 s, următoarele 20% bioxid de sulf se oxidează în decurs de 1 s, iar pentru oxidarea următoarelor 6—7% SO_2 este nevoie de 2 s.

Variația vitezei de reacție cu temperatura este determinată de doi factori: gradul de echilibru al oxidării SO_2 scade cu ridicarea temperaturii, iar constanta vitezei de reacție k se mărește. Ca urmare a acestui fapt,

*) Temperatura minimă a gazului intrat, care asigură încălzirea rapidă a catalizatorului și desfășurarea autotermică, ulterioară, a reacției.

**) În cazul oxidării treptate a bioxidului de sulf cu răcirea gazului între treptele de contact, temperatura de aprindere pentru treptele a doua și următoarele este mai înaltă decît pentru prima treaptă.

pentru un anumit grad de oxidare a SO_2, viteza de reacție capătă o valoare maximă la o temperatură anumită, cum rezultă din fig. 172, pe care sînt reprezentate curbele de randamente. Pe măsură ce gradul de oxidare se mărește, această temperatură optimă scade.

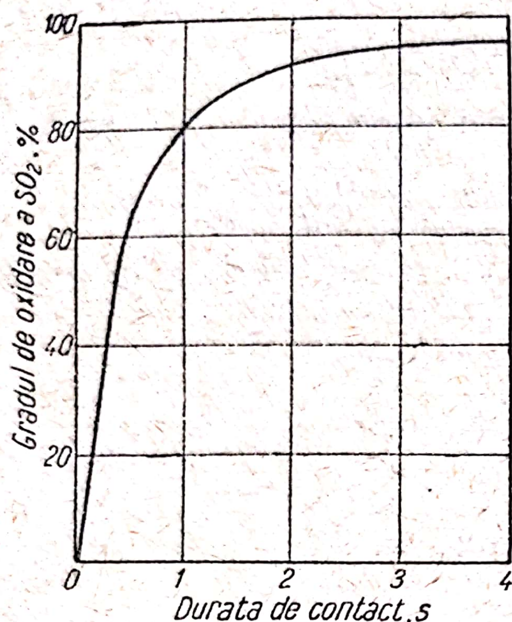


Fig. 171. Variația gradului de transformare a SO_2 în SO_3 pe catalizator de vanadiu, în funcție de durata de contact

La temperaturi mai joase decît 450 °C, catalizatorul de vanadiu se modifică și activitatea lui scade. Valoarea corespunzătoare a energiei de activare, calculată pentru domeniul de temperaturi peste 450 °C, este egală cu 22 000 cal/mol, iar pentru domeniul de temperaturi mai joase — cu circa 40 000 cal/mol. Pe diagrama lg*k*, $\frac{1}{T}$ (fig. 173), la temperatura de circa 450 °C se vede o inflexiune, determinată de transformarea catalizatorului *).

Regimul optim de oxidare. La oxidarea bioxidului de sulf se urmărește obținerea unui grad mai înalt de oxidare. Cum se vede din datele de mai sus, dacă gazul conține 7% SO_2 și 11% O_2, atunci, la presiunea atmosferică, echilibrul gradului de oxidare de 97,6%, al SO_2 în SO_3, se atinge la 450 °C. La această temperatură, reacția pe catalizatorul de vanadiu se desfășoară încet. Pentru obținerea gradului de oxidare menționat nu este, însă, nevoie să se mențină această temperatură în tot timpul procesului; ea este necesară numai la sfîrșitul procesului. Procesul ar decurge cu cea mai mare viteză dacă s-ar micșora treptat temperatura gazelor care reacționează, conform curbei temperaturilor optime, care trece prin punctul maximelor vitezei de reacție (v. fig. 172). Aceasta ar cere o încălzire prealabilă a gazului la 600 °C și chiar mai mult. Totuși, la începutul procesului, cînd sistemul este departe de starea de echilibru, reacția se desfășoară repede și la temperaturi mai joase. De aceea, este suficient să se încălzească gazul la 450 °C, înainte de a ajunge la catalizator. Datorită căl-

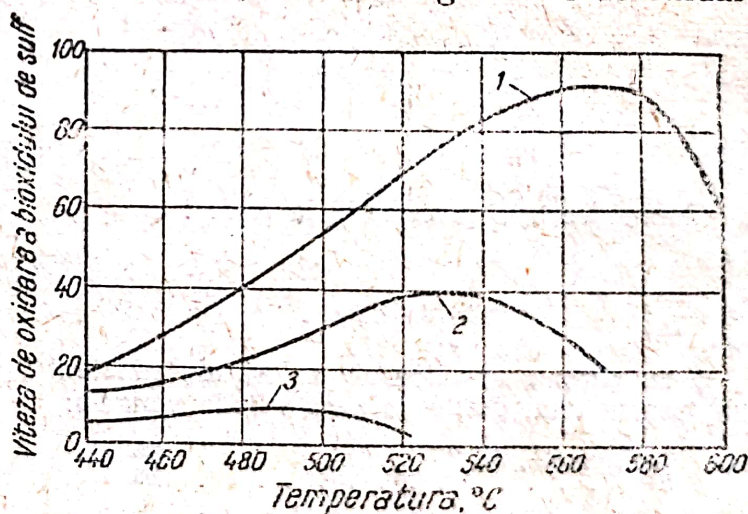


Fig. 172. Viteza de oxidare a bioxidului de sulf, în funcție de temperatură, la un grad de oxidare egal cu 70, cu 80 și cu 90%:
1 — la 70%; 2 — la 80%; 3 — la 90%

*) Cercetările din ultimul timp au arătat că și la o temperatură mai joasă nu se observă o scădere simțitoare a activității catalizatorului.

durii de reacție, temperatura se ridică apoi repede la circa 600 °C. Ulterior, este necesară evacuarea energică a căldurii, pentru ca, spre sfîrșitul procesului, temperatura să scadă din nou la circa 450 °C. La un asemenea regim, durata de contact se scurtează de circa două ori față de cea necesară pentru procesul izotermic la 450 °C și reprezintă circa 4 s.

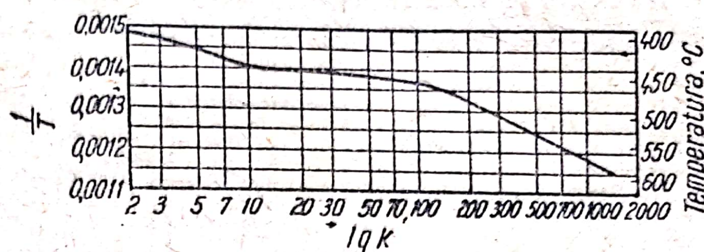


Fig. 173. Variația constantei vitezei de oxidare a bioxidului de sulf, în funcție de temperatură

Gradul de oxidare la starea de echilibru se mărește o dată cu mărirea raportului dintre concentrația oxigenului și concentrația bioxidului de sulf. Viteza de reacție crește, de asemenea, cu mărirea acestui raport (v. ecuația pag 415). De aceea, gazul obținut la prăjirea piritei se diluează cu aer, astfel că pentru contact este introdus un gaz care conține 7% SO_2 și 11% O_2. Diluarea ulterioară cu aer a acestui amestec, în scopul de a mări raportul dintre concentrația oxigenului și a bioxidului de sulf, nu este rațională, deoarece aceasta duce la mărirea volumului aparaturii, la un consum exagerat de energie pentru transportul gazului și la perturbarea regimului termic al procesului.

Prin înlocuirea aerului cu oxigen se poate obține trioxid de sulf, respectiv un oleum mai concentrat, și se micșorează dimensiunile aparaturii; o micșorare considerabilă a volumului gazului prelucrat îngreunează, însă, menținerea regimului termic optim.

Oxidarea bioxidului de sulf la presiunea atmosferică se realizează cu un randament absolut satisfăcător și cu o viteză suficient de mare a reacției. Ridicarea presiunii prezintă interes datorită posibilității de a obține direct un oleum cu concentrație mare. Totuși, este necesar să se țină seamă de mărirea importantă a consumurilor energetice pentru comprimarea gazelor, cum și de complicarea construcției aparaturii.

Instalațiile de contact

Aparatura. Tirajul în instalația de contact se obține cu ajutorul compresorului. Cel mai adecvat este turbocompresorul cu mai multe trepte. El aspiră gazul pur și uscat, după purificare specială. Din compresor, gazul intră într-un filtru, pentru a fi curățit de ulei și apoi în instalația de contact.

Instalația de contact constă din aparatul de contact, din schimbătoare de căldură și din preîncălzitorul de amorsare.

La construirea aparatelor de contact pentru oxidarea bioxidului de sulf, cea mai mare atenție se acordă creării unui regim termic optim. Cînd procesul este fixat și cînd compoziția gazului este normală, preîncălzirea gazului la temperatura de amorsare a reacției se realizează prin schimb de căldură cu gazele evacuate din aparatul de contact și, deci, nu este necesar un aport de căldură de la o sursă străină. Căldura în exces este evacuată o dată cu gazele care părăsesc instalația de contact și care au temperatura de circa 200 °C. În perioada de pornire a instalației, gazul se

trece, în prealabil, printr-un preîncălzitor, în care este încălzit de către gazele de ardere, care vin dintr-o serie de cuptoare instalate alături de preîncălzitor.

În fig. 174 este reprezentată schema instalației de contact compusă din două aparate de contact și din două schimbătoare de căldură. Aparatele de

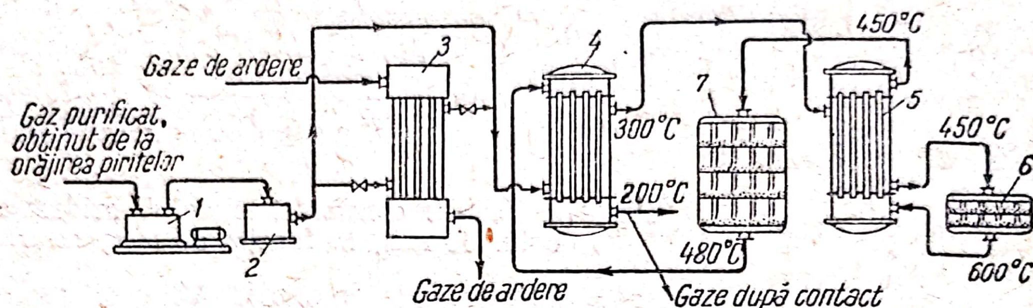


Fig. 174. Schema instalației de contact pentru oxidarea bioxidului de sulf:

1 — compresor; *2* — filtru; *3* — preîncălzitor; *4* — primul schimbător de căldură; *5* — al doilea schimbător de căldură; *6* — primul aparat de contact; *7* — al doilea aparat de contact

contact sînt cilindrii de oțel, în care catalizatorul este așezat pe o serie de grătare. Schimbătoarele de căldură sînt de tip tubular; prin țevi trece gazul fierbinte, iar prin spațiul intertubular, în contracurent, trece gazul preîncălzit.

Gazul proaspăt, provenit de la prăjirea piritelor, este împins, cu compresorul, în primul schimbător de căldură *4*, în care se preîncălzește la circa 300 °C; după aceea, el intră în al doilea schimbător de căldură *5*, de unde, cu temperatura de circa 450 °C, trece în primul aparat de contact *6*. Aici se oxidează circa 70% din bioxidul de sulf. Temperatura gazului se ridică la 600 °C. Gazul intră în cel de al doilea schimbător de căldură *5*, în care se răcește la 450 °C și apoi în al doilea aparat de contact *7*. Aici, gradul de oxidare atinge 94%, iar temperatura se ridică la 480 °C. Gazul se răcește la 200 °C în schimbătorul de căldură *4* și după aceea intră în instalația de absorbție.

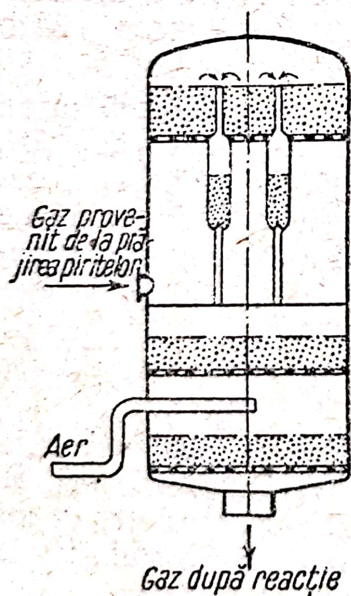


Fig. 175. Aparat de contact cu patru trepte de contact și cu introducerea aerului între trepte

Dimensiunile aparatelor de contact sînt următoarele (rotunjite): primul aparat de contact — diametrul interior 2 m, înălțimea 2 m; al doilea aparat de contact — diametrul interior 2 m, înălțimea 3 m. Numărul de țevi în schimbătoarele de căldură este: în primul 500, în al doilea 350. Deoarece în al doilea aparat de contact reacția decurge mult mai lent, în el se introduce o cantitate de catalizator de două ori mai mare decît în primul aparat.

În instalația de contact descrisă, regimul termic este departe de a fi optim. În al doilea aparat de contact se creează condiții nefavorabile pentru desfășurarea procesului — temperatura la ieșirea din aparat este mare — și, de aceea, gradul de oxidare este insuficient. Capacitatea de producție

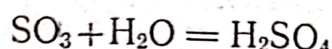
a aparatului este, aproximativ, de două ori mai mică decît aceea care ar fi putut fi atinsă în cazul unui regim termic optim.

Se poate atinge un regim destul de apropiat de cel optim în cazul unei *răciri treptate a gazului*, dacă se mărește, pînă la trei sau patru, numărul de trepte de contact. Temperatura gazului între trepte poate fi scăzută nu numai prin schimb de căldură, ci și prin adăugarea directă de aer, în porțiuni, între diferitele trepte de contact.

În fig. 175 este reprezentat un aparat construit după acest principiu.

Absorbția trioxidului de sulf

Reacția trioxidului de sulf cu apa



$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

decurge cu degajarea unei cantități considerabile de căldură.

Dacă substanțele inițiale se iau în stare gazoasă, efectul termic al acestei reacții (la formarea acidului sulfuric lichid, la 18 °C) este egal cu 40 400 cal/mol; dacă SO_3 este gazos, iar H_2O lichid, efectul termic reprezintă 29 800 cal/mol și, în sfîrșit, dacă substanțele inițiale sînt lichide, el este egal cu 21 000 cal/mol.

Constanta de echilibru $K_p = \frac{p_{H_2O} \cdot p_{SO_3}}{p_{H_2SO_4}}$ are următoarele valori:

Temperatura, °C......	100	200	300	400	500
K_p......................	$7{,}6 \cdot 10^{-7}$	$6{,}9 \cdot 10^{-4}$	$5{,}9 \cdot 10^{-2}$	1,4	13,5

Din aceste date rezultă că, la temperaturi peste 400 °C, acidul sulfuric se disociază vizibil, iar la temperaturi mai joase, echilibrul este deplasat în sensul formării de acid sulfuric.

La temperaturi joase, presiunea vaporilor deasupra soluțiilor concentrate de acid sulfuric este foarte scăzută, de exemplu, în cazul acidului sulfuric 95% la 60 °C, $p_{H_2SO_4} = 0{,}004\,5$ mm col. Hg.

La dizolvarea trioxidului de sulf în acid sulfuric, se formează o soluție numită oleum.

Compoziția oleumului este caracterizată prin conținutul în trioxid de sulf liber (peste 100% H_2SO_4), exprimat în procente de greutate (A_{lib}). Prin conținutul total de trioxid de sulf A_{tot} se înțelege suma conținutului în SO_3 (lib.) și în SO_3 combinat cu apa, sub formă de H_2SO_4:

$$A_{tot.} = A_{lib.} + (100 - A_{lib.}) \frac{80{,}07}{98{,}08}$$

în care:

80,07 este greutatea moleculară a SO_3;
98,08 — greutatea moleculară a H_2SO_4.

Presiunea vaporilor deasupra oleumului crește cu ridicarea temperaturii și cu mărirea conținutului în trioxid de sulf. Conținutul în H_2SO_4 al vaporilor este foarte mic.

În condițiile de echilibru la 40 °C și la presiunea de 53 mm col. Hg, oleumul conține circa 47% SO_3 (lib.). De aceea, la temperaturile obișnuite este posibilă fabricarea unui oleum de 20%, pe care îl produce în mod obișnuit industria (acest produs are un punct scăzut de cristalizare).

Absorbţia trioxidului de sulf de către acidul sulfuric este un proces eterogen. Prima lui treaptă este migrarea moleculelor de trioxid de sulf spre suprafaţa fazei lichide. Apoi, procesul are loc pe suprafaţă şi în masa fazei lichide. De asemenea, reacţia poate avea loc între trioxidul de sulf în fază gazoasă şi vaporii de apă, cu formare de acid sulfuric, care se condensează pe suprafaţa fazei lichide. În cazul saturării fazei gazoase cu vapori de acid sulfuric, are loc condensarea lor în volum, adică se formează o ceaţă de acid sulfuric, care poate fi captată cu dificultate de către lichidele absorbante. De aceea, pentru absorbţia trioxidului de sulf nu se pot folosi apa sau soluţii apoase diluate de acid sulfuric. Pentru a se evita formarea ceţei şi pentru a se atinge un grad înalt de legare a trioxidului de sulf, el este absorbit cu un amestec azeotrop care conţine 98,3% H_2SO_4 şi 1,7% H_2O. Presiunea vaporilor de apă deasupra acestui amestec este mai mică decît în cazul oricărei soluţii mai diluate. Deasupra soluţiilor mai concentrate, presiunea vaporilor de acid sulfuric este mai mare.

Trioxidul de sulf şi vaporii de apă reacţionează aproape instantaneu în fază gazoasă. Absorbţia trioxidului de sulf în lichide decurge, însă, relativ, mai încet şi viteza ei este determinată în mare măsură de viteza de migrare a moleculelor de SO_3 spre suprafaţa fazei lichide. Viteza de migrare creşte cu mărirea vitezei gazului.

Viteza de absorbţie a trioxidului de sulf depinde de concentraţia acidului. Coeficientul maxim al vitezei de absorbţie se obţine la folosirea unui acid de 98,3%. Micşorarea concentraţiei acidului duce la scăderea vitezei coeficientului de absorbţie. Viteza de absorbţie a SO_3 de către un oleum de 20% este mult mai mică decît cea a unui acid de 98,3%. Coeficientul vitezei de adsorbţie scade la ridicarea temperaturii.

Regimul optim de absorbţie. Procesul trebuie realizat astfel, încît pierderile de trioxid de sulf, cu gazele evacuate, să fie minime. Dacă instalaţia trebuie să producă un oleum conţinînd 18,5—20% SO_3, se poate asigura o absorbţie completă folosind contracurentul, astfel încît gazele care intră în instalaţie să întîlnească oleumul cu compoziţia finală, iar gazele, la ieşirea din instalaţie, să vină în contact cu acidul sulfuric de 98,3%. În turnurile de absorbţie, temperatura trebuie menţinută la maximum 60 °C. De aceea, înainte de a intra în turn, gazele se răcesc la 60 °C, iar căldura care se degajă în timpul adsorbţiei este captată în răcitoare cu apă, prin care trece acidul care circulă în turnuri. Cantitatea de reflux trebuie să fie astfel reglată, încît, la trecerea acidului prin turn, temperatura lui să se ridice foarte puţin.

Procesul tehnologic şi aparatura. În fig. 176 este reprezentată schema secţiei de absorbţie. Gazul se răceşte la 60 °C în răcitorul tubular cu apă *1*, trecînd apoi, succesiv, prin turnurile *2* şi *3*. Turnul *3* este stropit cu acid conţinînd 98,3% ±0,5% H_2SO_4. Turnul *2* este stropit cu oleum, al cărui conţinut în SO_3 (liber) este cu circa 1% mai mic decît al produsului obţinut din instalaţie. Lichidul care se scurge din turn este colectat în rezervoarele *4*, şi, cu ajutorul pompelor *5*, este trecut din nou, prin răcitoarele cu apă *6*, la stropirea turnurilor.

În turnul *2* se introduce acidul din turnul *3*, în cantitate echivalentă cu cantitatea de oleum scoasă din instalaţie. În felul acesta, concentraţia oleumului în turn rămîne neschimbată. Concentraţia constantă a acidului, în cel de-al doilea turn, se menţine prin adăugarea în rezervorul *4* a cantităţii necesare de apă. Pentru mărirea producţiei, în instalaţie se adaugă

acid sulfuric din turnul de uscare, cum și acid sulfuric concentrat, sau acid de turn.

În turnurile de absorbție se captează pînă la 99% din trioxidul de sulf. Gazul evacuat conține circa 0,1% SO_3.

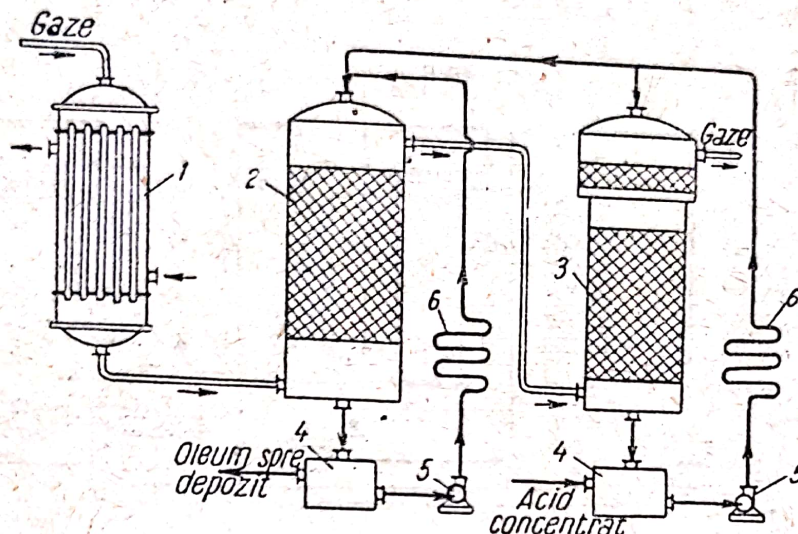


Fig. 176. Schema secției de absorbție:
1 — răcitor tubular cu apă; *2* — turn de oleum; *3* — turn de acid; *4* — rezervoare; *5* — pompe; *6* — răcitoare

Turnurile de absorbție sînt construite din oțel și căptușite cu cărămidă antiacidă. Pe grătare sînt așezate inele de material ceramic.

Oleumul cu conținut mare în SO_3 (liber), și anume 60—65%, poate fi obținut în cazul absorbției gazului cu conținut mare în trioxid de sulf. Prin încălzirea unui oleum 20% se obțin vapori de trioxid de sulf aproape pur, care se și absorb succesiv în oleum 20% și în acid de 98,3%. În acest caz, în primul turn se obține oleum cu un procent mare de SO_3. Prin aceasta metodă se poate obține, de asemenea, trioxid de sulf 100%.

4. FABRICAREA ACIDULUI SULFURIC PRIN PROCEDEUL CU NITROZĂ

Procesul de fabricare a acidului sulfuric cu ajutorul oxizilor de azot include o serie de reacții care decurg paralel și succesiv. De aceea, pentru a examina diferitele reacții, este rațional să fie cunoscut mersul general al procesului în procedeele moderne cu turnuri.

Mersul general al procesului în procedeul cu turnuri. În fig. 177 este reprezentată schema unei instalații cu cinci turnuri, folosită pentru un gaz cu conținut mic de praf.

La fabricarea acidului sulfuric prin procedeul cu nitroză, spre deosebire de cel de contact, gazul provenit de la prăjirea piritelor nu este supus unei purificări suplimentare. Acest lucru nu este necesar, deoarece trioxidul de arsen, seleniul și celelalte impurități, nu influențează desfășurarea procesului. Gazul de la prăjirea piritelor este introdus în instalație direct din filtrele electrice, avînd temperatura de circa 350 °C. Gazul trece, succesiv, prin toate cele cinci turnuri. În primul, în al doilea, în al patrulea și în al cincilea turn, gazul trece de jos în sus, în contracurent cu lichidele care

stropesc aceste turnuri. Al treilea turn de obicei nu este stropit. Toate turnurile, afară de cel de-al treilea, sînt umplute cu inele.

Formarea acidului sulfuric are loc în primul și în al doilea turn — de producție. Al treilea turn — de oxidare — este destinat oxidării oxidului de azot. În al patrulea și în al cincilea turn (de absorbție), oxizii de azot sînt absorbiți de către acidul sulfuric.

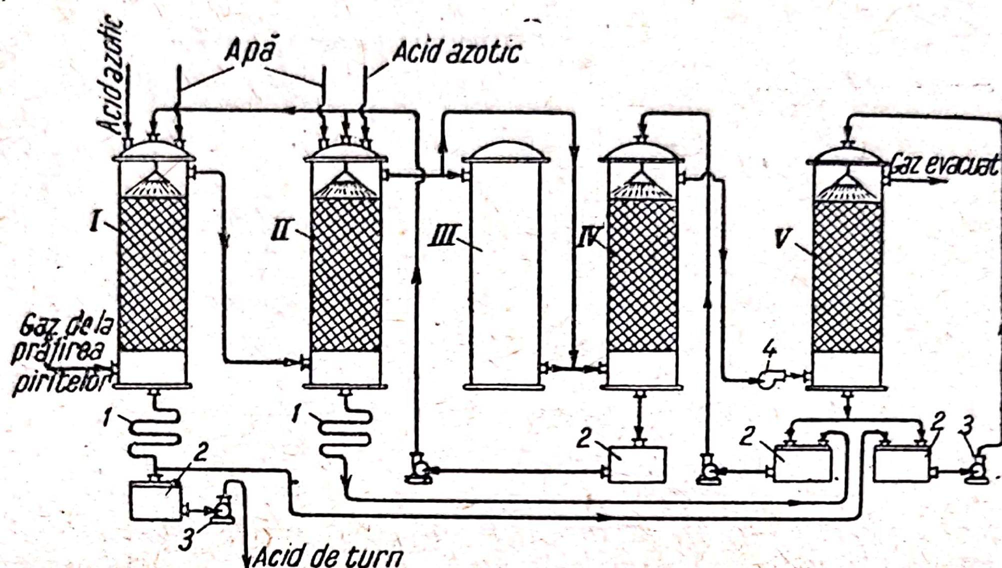
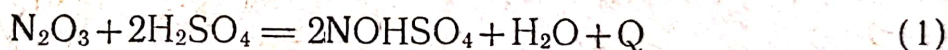


Fig. 177. Schema instalației cu turnuri, pentru fabricarea acidului sulfuric:
I și *II* — turnuri de producție; *III* — turn de oxidare; *IV* și *V* — turnuri de absorbție; *1* — răcitoare; *2* — rezervoare; *3* — pompe; *4* — ventilator

În primul turn se obține un acid de producție (75%), numit acid de turn. O parte din acidul care se scurge din turn, după răcire în răcitorul cu apă, este pompată spre depozit, iar o parte este utilizată pentru stropirea celui de-al cincilea turn. În instalațiile cu turnuri se poate produce, de asemenea, și acid sulfuric concentrat.

În al cincilea turn, trioxidul de azot este absorbit de acidul sulfuric, cu formarea de acid nitrozil-sulfuric și de apă:



$$N_2O_3 + 2H_2SO_4 = 2NOHSO_4 + H_2O + Q \qquad (1)$$

La temperatura obișnuită, acidul nitrozil-sulfuric este o substanță cristalină, de culoare albă. El este ușor solubil în acid sulfuric și în soluțiile lui apoase. Soluția de acid nitrozil-sulfuric în acid sulfuric concentrat se numește *nitroză*. Conținutul în acid nitrozil-sulfuric al soluției se exprimă, convențional, prin conținutul gravimetric echivalent în acid azotic sau în trioxid de azot.

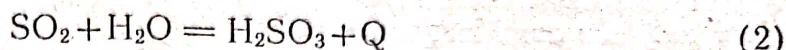
Nitroza care se scurge din al cincilea turn este utilizată pentru stropirea celui de-al patrulea turn, în care ea se îmbogățește și mai mult în acid nitrozil-sulfuric. Tot aici se trimite acidul, parțial denitrat, din al doilea turn.

Nitroza care se scurge din cel de-al patrulea turn este utilizată pentru stropirea primului și a celui de-al doilea turn de producție. În aceste turnuri, spre deosebire de cele de absorbție, se mențin condițiile în care reacția (1) decurge în sens invers, adică se produce hidroliza acidului nitrozil-sulfuric, cu punerea în libertate a trioxidului de azot:

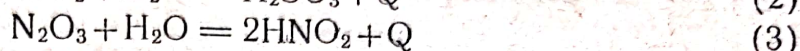


$$2NOHSO_4 + H_2O = N_2O_3 + 2H_2SO_4 - Q \qquad (1')$$

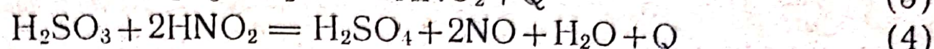
Formarea acidului sulfuric are loc în special în fază lichidă, ca urmare a reacției dintre bioxidul de sulf dizolvat și trioxidul de azot dizolvat, ceea ce poate fi reprezentat prin următoarele ecuații:



$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3 + Q \qquad (2)$$

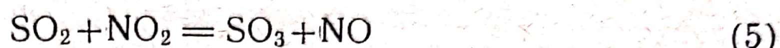


$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2 + Q \qquad (3)$$



$$H_2SO_3 + 2HNO_2 = H_2SO_4 + 2NO + H_2O + Q \qquad (4)$$

O mică parte din bioxidul de sulf se oxidează direct în fază gazoasă:



$$SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO \qquad (5)$$

iar trioxidul de sulf reacționează cu apa:



$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4 \qquad (6)$$

Oxidul de azot care se formează se oxidează cu oxigen chiar în turnuri; oxizii superiori ai azotului iau parte din nou la reacția de formare a acidului sulfuric.

Gazul evacuat din cel de-al doilea turn conține oxizii de azot care s-au separat în fază gazoasă, în special sub forma de NO. Este necesar [v. ecuația (1)] ca, la intrarea în cel de-al patrulea turn, gazul să conțină oxizi de azot într-un grad de concentrare corespunzător la $NO + NO_2$. În acest scop este prevăzut turnul de oxidare, în care au loc reacțiile:



$$2NO + O_2 = 2NO_2 + Q \qquad (7)$$



$$NO + NO_2 = N_2O_3 + Q \qquad (8)$$

Formarea acidului sulfuric, oxidarea oxidului de azot și absorbția oxizilor de azot, se desfășoară cu degajarea unei cantități foarte mare de căldură. Gazele provenite de la prăjirea piritelor introduc, de asemenea, o cantitate mare de căldură, în instalație. Pentru menținerea unui regim termic optim, este necesară îndepărtarea căldurii din instalația cu turnuri. In acest scop, acidul care se scurge din turnuri se răcește în răcitoare cu apă.

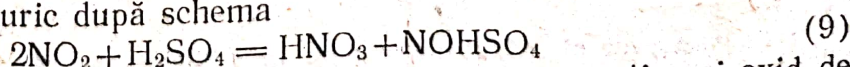
O dată cu deplasarea acidului din turn în turn, se realizează și recircularea lui în turnurile II, IV și V. O parte din acidul care se scurge din turnuri este trimisă, din nou, după răcire, pentru stropirea aceluiași turn. Datorită acestui fapt, se reușește menținerea în turnuri a unei anumite temperaturi și udarea perfectă a suprafeței umpluturii de inele.

Transportul lichidelor în instalațiile cu turnuri se realizează prin pompare. Circulația gazelor prin instalație se realizează cu ajutorul unui ventilator instalat între al patrulea și al cincilea turn.

Bazele fizico-chimice ale procesului cu nitroză

Reacția trioxidului de azot cu acidul sulfuric. În procesul cu nitroză, oxizii de azot vin tot timpul în contact cu acidul sulfuric, cu care reacționează.

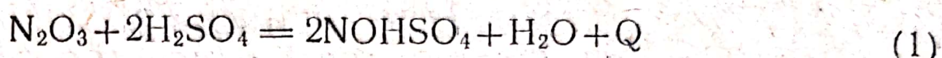
Oxidul de azot nu reacționează cu acidul sulfuric și este puțin solubil într-însul, însă în nitroză el se dizolvă mai bine. Bioxidul de azot reacționează cu acidul sulfuric după schema



$$2NO_2 + H_2SO_4 = HNO_3 + NOHSO_4 \qquad (9)$$

Dacă faza gazoasă, în afară de bioxid de azot, mai conține și oxid de azot, reacția (8) are loc foarte repede. Concentrația de echilibru a trioxidu-

lui de azot este mică în faza gazoasă (v. pag. 371), totuși, viteza de absorbție a acestuia de către soluțiile apoase de acid sulfuric este mult mai mare decît a bioxidului de azot. În soluțiile de acid sulfuric care conțin 73% H_2SO_4 sau mai mult, reacția (9), în mod practic, nu are loc. Reacția principală este următoarea:



$$N_2O_3 + 2H_2SO_4 = 2NOHSO_4 + H_2O + Q \quad (1)$$

Efectul termic, în cazul absorbției a 1 mol de trioxid de azot de către acidul sulfuric 75%, este egal cu circa 20 000 cal.

În sistemul reprezentat de această ecuație, numărul de faze este egal cu două, iar numărul de componenți este egal cu trei. De aceea, conform legii fazelor, numărul de grade de libertate este egal cu trei. Starea sistemului va fi complet determinată, dacă se determină temperatura, concentrația soluției apoase de acid sulfuric și conținutul în acid nitrozil-sulfuric.

La scăderea temperaturii, echilibrul se deplasează spre dreapta, iar la ridicarea ei — spre stînga. Dacă la absorbția trioxidului de azot se întrebuințează un acid sulfuric de 75% sau unul cu o concentrație apropiată, echilibrul este aproape complet deplasat spre dreapta, la scăderea temperaturii la 30...40 °C. Cînd, însă, temperatura se ridică la 80...100 °C, presiunea oxizilor de azot deasupra nitrozei crește de 10 ori și chiar mai mult.

Starea de echilibru depinde de concentrația soluției apoase de acid sulfuric folosită pentru absorbția oxizilor de azot *). Apa este unul dintre produsele de reacție și, de aceea, cu mărirea conținutului ei în soluția apoasă inițială de acid sulfuric, echilibrul se deplasează spre stînga. Soluțiile concentrate de acid sulfuric absorb mai bine trioxidul de azot.

Cu mărirea conținutului în acid nitrozil-sulfuric al nitrozei presiunea oxizilor de azot crește. Presiunea este, aproximativ, direct proporțională cu conținutul în acid nitrozil-sulfuric.

Așa dar, pentru a deplasa echilibrul în direcția formării de acid nitrozil-sulfuric, absorbția oxizilor de azot trebuie efectuată la temperaturi mai joase, utilizînd un acid sulfuric mai concentrat, cu un conținut minim în oxizi de azot. Pentru a asigura o absorbție mai completă a oxizilor, la stropirea turnului al cincilea trebuie să se utilizeze un acid cu conținut mic în oxizi de azot. În ceea ce privește concentrația acidului sulfuric, în cazul cînd pentru stropirea celui de-al cincilea turn se trimite acidul de producție din primul turn, nu pare posibil să se utilizeze acest factor, pentru deplasarea echilibrului. În instalația cu turnuri circulă un acid de 75—77%.

În fig. 178 este reprezentată nomograma (construită de M. L. Varlamov) pentru determinarea presiunii de echilibru a oxizilor de azot deasupra nitrozelor, în funcție de temperatura și de concentrația soluției apoase de acid sulfuric („acidul sulfuric inițial").

Exemplu de folosire a nomogramei. În cazul în care concentrația acidului inițial este 71% H_2SO_4 și temperatura este 50 °C, ducînd o dreaptă prin punctele corespunzătoare ale scării temperaturilor și ale scării concentrațiilor și prelungind-o pînă la intersecția ei cu scara presiunilor, se determină presiunea de echilibru a N_2O_3, egală cu 3,53 mm col. Hg. Ea este dată pentru molecule de N_2O_3 nedisociate în fază gazoasă, la un conținut al nitrozei de 1% N_2O_3. Rezultatul se înmulțește cu conținutul soluției în oxizi de azot, exprimat în % de N_2O_3.

*) Se presupune că acidul sulfuric nu își schimbă concentrația în urma absorbției oxizilor de azot, ceea ce, practic, se și observă, în cazul unui exces mare de acid sulfuric în raport cu oxizii de azot.

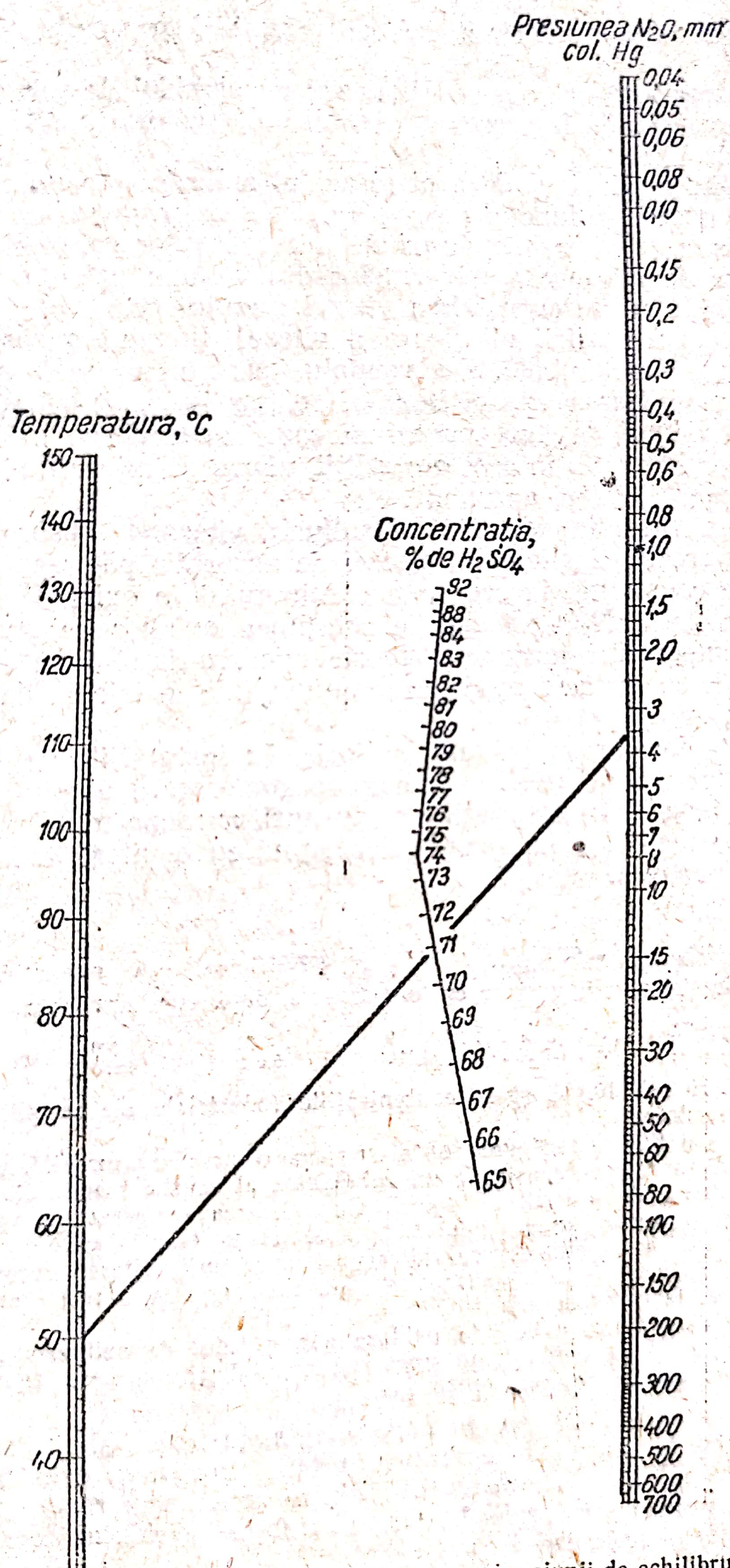


Fig. 178. Nomogramă pentru determinarea presiunii de echilibru a oxizilor de azot deasupra nitrozelor

Dizolvarea acidului azotic în nitroză mărește foarte mult presiunea oxizilor de azot.

Acidul nitrozil-sulfuric nu reacționează cu bioxidul de sulf și participarea lui în procesul de formare a acidului sulfuric este posibilă numai ca urmare a hidrolizei.

Reacția dintre trioxidul de azot și acidul sulfuric este un proces eterogen, a cărei viteză, în funcție de condiții, este determinată de viteza reacției chimice sau de viteza de difuziune a reactanților prin peliculele marginale. Viteza de migrare a moleculelor din volumul gazului spre suprafața fazei lichide crește cu mărirea vitezei fluxului gazos pînă la o limită anumită. În cazul măririi ulterioare a vitezei fluxului gazos, viteza de migrare rămîne neschimbată. De exemplu, pentru un acid de 75%, la 20...60 °C, modificarea vitezei fluxului de gaz influențează viteza de absorbție a trioxidului de azot numai în cazul unei viteze mai mici decît 0,5 m/s. Este evident că, în aceste condiții, viteza de migrare și cea a reacției chimice capătă valori apropiate.

Cu mărirea concentrației acidului sulfuric, viteza de absorbție a trioxidului de azot crește. Coeficientul vitezei de absorbție păstrează, aproximativ, o valoare constantă, la creșterea conținutului în oxizi de azot al acidului pînă la 2,5% N_2O_3. Deoarece presiunea oxizilor de azot deasupra nitrozei la temperaturi joase este foarte mică, ultimul turn de absorbție poate fi stropit cu un acid avînd un conținut mic în trioxid de azot (pînă la 0,5% N_2O_3).

Procesul de formare a acidului sulfuric. În instalațiile cu camere, oxidarea bioxidului de sulf are loc în camere goale (fără umplutură) în special în fază gazoasă. În instalațiile cu turnuri, aproape tot bioxidul de sulf se oxidează în fază lichidă, reacția decurgînd cu o viteză mult mai mare decît în fază gazoasă.

Reacția

$SO_{2\,(gaz)} + NO_{2\,(gaz)} = SO_{3\,(gaz)} + NO_{(gaz)} + 7\,950$ cal este reversibilă; constanta de echilibru a acestei reacții variază cu temperatura, după cum urmează:

Temperatura, °C	0	50	100	150
K_p	6,114	5,042	4,263	3,672

La temperaturi sub 100 °C și la concentrațiile industriale ale reacțiilor, echilibrul este deplasat spre dreapta.

Oxidarea SO_2 la SO_3 în fază gazoasă decurge cu o viteză măsurabilă, numai în prezența vaporilor de apă, care constituie un catalizator al acestei reacții. Reacția se desfășoară după ecuația de ordinul al doilea. Cu ridicarea temperaturii, viteza reacției crește. Totuși, deoarece oxidarea oxidului de azot gazos (care decurge în paralel, în prezența oxigenului) se încetinește cu ridicarea temperaturii, viteza procesului de formare a acidului sulfuric în fază gazoasă are un maximum la o temperatură care depinde de concentrația componenților.

În prezența oxigenului, viteza de oxidare a bioxidului de sulf este proporțională cu conținutul în bioxid de azot, într-un grad mai mare decît unitatea, deoarece bioxidul de azot se regenerează în decursul procesului.

Oxidarea bioxidului de sulf în fază lichidă, la fel ca și în cea gazoasă, nu este limitată de starea de echilibru. Viteza procesului este determinată de către viteza celei mai lente reacții dintre cele patru reacții fundamentale: hidroliza acidului nitrozil-sulfuric, absorbția bioxidului de sulf, oxidarea lui și oxidarea oxidului de azot.

K. M. Malin a studiat viteza procesului total de oxidare a bioxidului de sulf în fază lichidă, în absența oxigenului, și a constatat că ea crește

cu creșterea conținutului în bioxid de sulf, cu creșterea conținutului acidului în oxizi de azot și cu creșterea conținutului în apă. Viteza maximă de oxidare se obține la absorbția bioxidului de sulf de către acidul sulfuric de 57,6%, în care acidul nitrozil-sulfuric se hidrolizează complet.

Variația pînă la anumite limite a vitezei gazului și a intensității de stropire influențează, de asemenea, viteza procesului. I. N. Kuzminih, determinind viteza procesului la 50, la 70 și la 90 °C, a constatat că ea crește cu ridicarea temperaturii.

Oxidarea oxidului de azot. Problema echilibrului și cea a vitezei acestei reacții au fost descrise anterior (v. pag. 368). Viteza de reacție este proporțională cu pătratul concentrației oxidului de azot. Mărirea concentrațiilor în oxid de azot constituie un procedeu eficace pentru accelerarea procesului. În turnurile de producție, oxidarea oxidului de azot decurge în același timp cu hidroliza acidului nitrozil-sulfuric și cu oxidarea bioxidului de sulf. La hidroliză se formează un amestec echimolecular de oxid de azot și de bioxid de azot. Este clar că viteza de oxidare a oxidului de azot se mărește cu creșterea conținutului în oxizi de azot și cu mărirea vitezei de hidroliză. Formarea de oxid de azot, ca urmare a oxidării bioxidului de sulf, mărește concentrația în oxid de azot și, în mod corespunzător, și viteza lui de oxidare. Cu mărirea vitezei de formare a acidului, concentrația în oxid de azot și viteza lui de oxidare cresc.

La sfîrșitul zonei de producție, conținutul în oxid de azot întrece mult conținutul în bioxid de azot. Dacă acest gaz este îndreptat direct în turnurile de absorbție, în ele va avea loc, în același timp, atît reacția de oxidare a oxidului de azot cît și absorbția trioxidului de azot. In cazul acesta, oxidarea se produce concomitent cu scăderea bruscă a concentrației oxidului de azot: fiecare moleculă de bioxid de azot, care se formează în urma oxidării oxidului de azot, reacționează cu acidul sulfuric și, în același timp, cu o moleculă de oxid de azot. Dacă procesele de oxidare a oxidului de azot și de absorbție a trioxidului de azot se efectuează separat, este nevoie de volume de reacție mult mai mici. Calculul arată că, prin efectuarea comună a ambelor reacții în turnurile de absorbție, timpul necesar pentru oxidarea oxidului de azot este de cîteva ori mai mare decît în cazul oxidării prealabile.

Condițiile efectuării procesului de producție a acidului sulfuric în procedeul cu turnuri

În Uniunea Sovietică, intensitatea de funcționare a instalațiilor cu turnuri a crescut de mai multe ori într-un termen scurt, datorită apropierii regimului tehnologic de cel optim, stabilit pe baza unui studiu aprofundat al teoriei procesului.

Din cele expuse mai sus rezultă că intensitatea de funcționare a turnurilor de producție crește cu mărirea conținutului în bioxid de sulf al gazului. Dacă gazul se obține, însă, prin prăjirea piritei cu oxigenul din aer, mărirea conținutului în bioxid de sulf al gazului este legată de scăderea conținutului în oxigen al acestuia, ceea ce înrăutățește condițiile de oxidare a oxidului de azot. Calculul arată că gazul obținut la un regim normal de prăjire a piritei în cuptor satisface cerințele procesului din turnuri. Procesul din turnuri poate fi intensificat prin schimbarea compoziției gazului, la prăjirea piritei folosind aer îmbogățit cu oxigen. Intensitatea

de funcționare a instalației cu turnuri se mărește considerabil în cazul prelucrării bioxidului de sulf concentrat.

Pentru absorbția oxizilor de azot este de dorit să se folosească un acid sulfuric mai concentrat; concentrația acidului se menține de obicei la 75—77%.

Intensitatea formării de acid sulfuric crește brusc cu mărirea conținutului în oxizi de azot al acidului recirculat. Mărirea cantității de oxizi de azot care intră în turnurile de absorbție nu cere mărirea volumelor acestora. Conținutul acidului în oxizi de azot se menține actualmente la 5—13% (exprimat în HNO_3). Mărirea conținutului acidului în oxizi de azot are importanța cea mai mare în intensificarea procedeului cu turnuri.

Temperatura gazelor care intră în instalație variază în limitele 300...350 °C. Pînă la anumite limite, viteza de formare a acidului crește pînă la limite cunoscute, o dată cu ridicarea temperaturii: în turnurile de producție temperatura optimă a acidului este 65...80 °C. Acizii care stropesc aceste turnuri se răcesc la 50...60 °C.

O mare importanță are alegerea corectă a vitezei fluxului de gaz și a cantității de acid pentru stropire. Cantitatea de acid de stropire pompată in unitatea de timp în toate turnurile, inclusiv cele de absorbție, întrece de 60 de ori (în medie) cantitatea de acid produs în acest interval de timp. Gazul și lichidul circulă în turnuri, în contracurent. Umplutura turnurilor trebuie să asigure o suprafață maximă de contact a gazelor cu acidul.

După turnurile de producție, instalația trebuie să aibă un spațiu de oxidare, pentru ca gradul de oxidare a oxidului de azot să ajungă la 50%. Reglarea gradului de oxidare a oxidului de azot necesar, în funcție de variațiile concentrației gazului și ale cantității de gaz introdus, poate fi realizată prin instalarea unei conducte de ramificație, pentru trecerea unei părți din gaz direct în turnul de absorbție, ocolind turnul de oxidare. Conținutul gazului în bioxid de sulf, la ieșirea din ultimul turn de producție, trebuie să fie sub 0,2%.

In turnurile de absorbție se mențin condițiile în care oxizii de azot sînt captați cantitativ. Acest lucru este necesar deoarece prețul de cost al acidului azotic este de cîteva ori mai mare decît acela al acidului sulfuric. In instalația cu turnuri, oxizii de azot se pierd aproape exclusiv datorită absorbției incomplete. Condițiile favorabile pentru absorbție sînt următoarele: o temperatură cît mai joasă posibil (ea depinde de temperatura apei de răcire) și un conținut minim în oxizi de azot al acidului de stropire.

Pentru compensarea pierderilor în oxizi de azot (pierderi care reprezintă 8—15 kg de HNO_3 la 1 t de acid sulfuric), în turnurile de producție se introduce acid azotic. In acest scop se folosește un acid azotic ieftin, de 50—60%, sau un amestec *). Pierderile de oxid de azot în instalație pot fi completate, de asemenea, prin introducerea de oxizi de azot, obținuți direct în secția de acid sulfuric, prin oxidarea amoniacului.

Din instalația cu turnuri trebuie evacuată o mare cantitate de căldură. Această căldură (circa 1 000 000 kcal la 1 t de acid de 76%) se compune din căldura gazelor rezultate la prăjire (circa 1/4 din cantitatea de căldură intrată) și căldura care se degajă în procesul de formare a soluției apoase de acid sulfuric (circa 3/4 din cantitatea de căldură intrată). Considerînd

*) Amestec de acid azotic concentrat cu acid sulfuric concentrat; acest amestec conține minimum 7,5% H_2SO_4 și poate fi păstrat în rezervoare de oțel.

pierderile de căldură în atmosferă egale cu circa 10% față de totalul cantității de căldură intrată, rezultă că este necesar să se scoată din instalație circa 900 000 kcal/t de acid.

Aparatura instalației cu turnuri

Materialul principal pentru construirea instalației cu camere și a instalațiilor vechi cu turnuri cu intensitate de funcționare mică a fost plumbul. Prin reacția dintre plumb și acidul sulfuric diluat, pe suprafața metalului se formează un strat compact de sulfat de plumb, care ferește metalul de distrugere. Intensificarea funcționării instalației cu turnuri, legată de mărirea concentrației acidului sulfuric, a temperaturii și a conținutului în oxizi de azot al soluțiilor care circulă, a obligat să se renunțe aproape complet la plumb, care nu posedă o stabilitate suficientă în aceste condiții. Modificarea condițiilor s-a dovedit, însă, favorabilă pentru folosirea oțelurilor carbon și a fontei, care nu sînt stabile în condițiile unei intensități mici a procesului. Aceste materiale sînt pasivizate de acizii mai concentrați, cu un conținut mare în oxizi de azot.

Actualmente, toată aparatura principală a instalațiilor cu turnuri se confecționează din oțel carbon, din fontă și din materiale nemetalice antiacide.

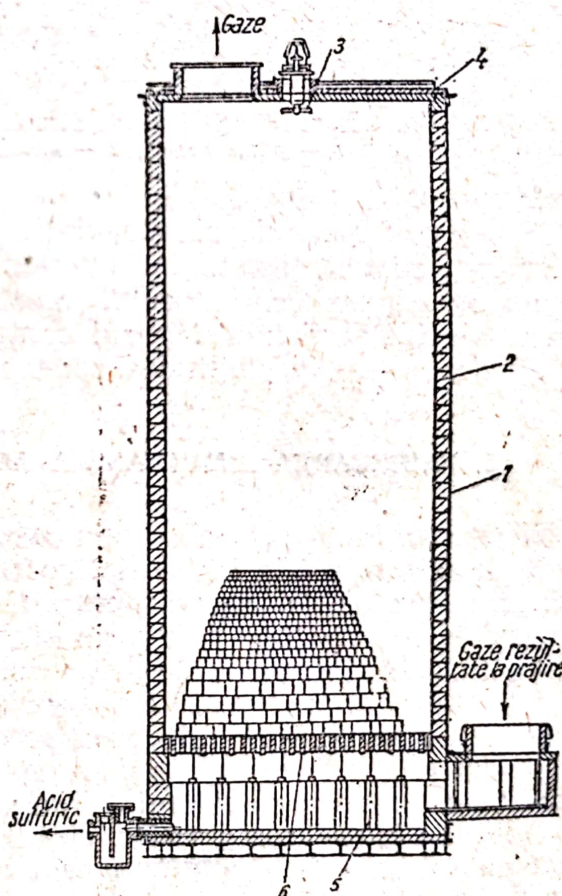


Fig. 179. Turn de producție din instalația de turnuri:
1 — manta de oțel; 2 — căptușeală; 3 — turbină mică pentru stropirea acidului; 4 — capac; 5 — grinzile de susținere a grătarului; 6 — grătar

Turnurile se confecționează din tablă de oțel, îmbinată prin sudură electrică. Turnurile de producție (fig. 179) se căptușesc cu materiale antiacide — cărămidă, material ceramic, andezit, cu mortar antiacid. Turnurile de oxidare și cele de absorbție nu se căptușesc. Capacele primelor două turnuri ale instalației sînt confecționate din beton armat, iar capacele celorlalte turnuri — din oțel. Turnurile se umplu cu inele din material ceramic. La o serie de fabrici, pentru distribuirea acidului pe umplutură se folosesc steluțe de stropire (fig. 180). Acțiunea acestora constă în faptul că acidul din conductă se scurge, printr-o pîlnie conică, pe o steluță care se rotește și care este fixată pe un ax de oțel.

Răcirea soluțiilor care circulă se realizează în răcitoare cu apă. Actualmente, în locul răcitoarelor de plumb de tip cufundat (de imersiune) se folosesc răcitoare stropite, care sînt mai eficace, construite din țevi de oțel în interiorul cărora curge acidul.

Acidul din răcitoare și din turnuri este condus în rezervoare închise și, din acestea, prin curgere liberă, intră în pompe centrifuge, care pompează acidul în rezervoare de presiune, montate deasupra turnurilor. Corpul și rotorul pompei se confecționează din fontă cu conținut mare în siliciu.

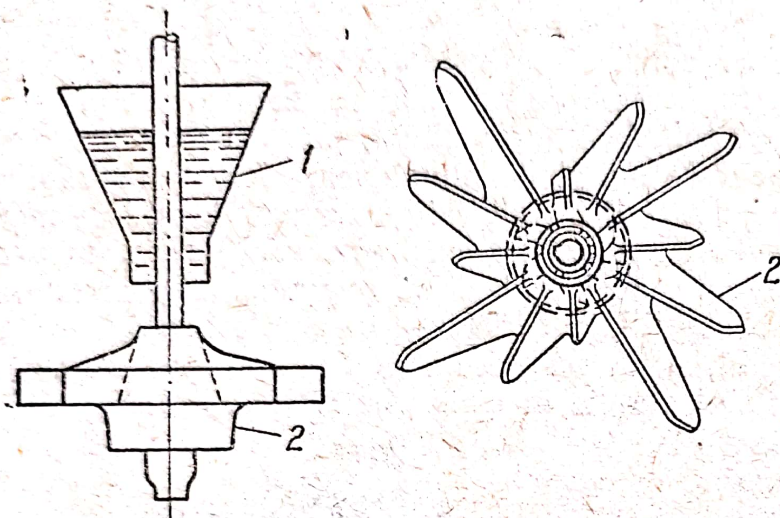


Fig. 180. Steluță de stropire:
1 — pîlnie conică; 2 — steluță

În turnurile de producție, apa se introduce dintr-un rezervor de presiune.

Pentru separarea picăturilor de acid din gazele evacuate, se montează cicloane și filtre electrice.

Transportul gazului prin instalație se realizează cu ajutorul unui ventilator confecționat din oțel, de tip centrifug, cu acționare electrică. Pentru a evita coroziunea ventilatorului, acesta se montează între ultimele două turnuri ale instalației: aici gazul conține mai puțini vapori de apă și de aceea este exclusă posibilitatea condensării acidului sulfuric diluat.

5. FABRICAREA SIMULTANĂ A ACIZILOR SULFURIC ȘI AZOTIC

Nitroza obținută prin absorbția oxizilor de azot în acid sulfuric, în turnurile de absorbție ale instalației cu turnuri, poate fi întrebuințată pentru obținerea oxizilor de azot concentrați, iar din aceștia din urmă se poate obține acid azotic concentrat, prin sinteză directă (v. pag. 381). În cazul acesta, trebuie ca în turnurile de producție să se introducă în mod continuu oxizii de azot obținuți prin oxidarea amoniacului. Reunind astfel ambele procese, devine posibilă utilizarea procesului de fabricare a acidului sulfuric pentru concentrarea oxizilor de azot, intensificîndu-se, concomitent, procesul de formare a acidului sulfuric.

Gazul de la prăjirea piritelor, obținut prin procedeul obișnuit, este amestecat cu vapori nitroși, obținuți prin oxidarea amestecului de amoniac și aer. Oxizii de azot iau parte la oxidarea bioxidului de sulf, iar acidul sulfuric, care se formează după denitrare, se evacuează din instalație ca produs finit.

Trioxidul de azot, care se degajă din acidul nitrozil-sulfuric sub formă concentrată, este oxidat pînă la tetroxid de azot. Din acesta din urmă se obține acid azotic concentrat, prin metoda de sinteză directă, sau un acid azotic de 65%, prin reacția lui cu apa. Oxidarea tetroxidului de azot concentrat nu prezintă dificultăți.

Schema instalaţiei pentru fabricarea simultană a acizilor sulfuric şi azotic este reprezentată în fig. 181. Instalaţia constă dintr-o secţie pentru oxidarea catalitică a amoniacului cu aer, la presiunea atmosferică (aparatul de contact *1*), şi o secţie de cuptoare pentru prăjirea piritei. Vaporii nitroşi se răcesc, ca de obicei, în cazanul de abur *2* şi în răcitorul *3*. Gazul

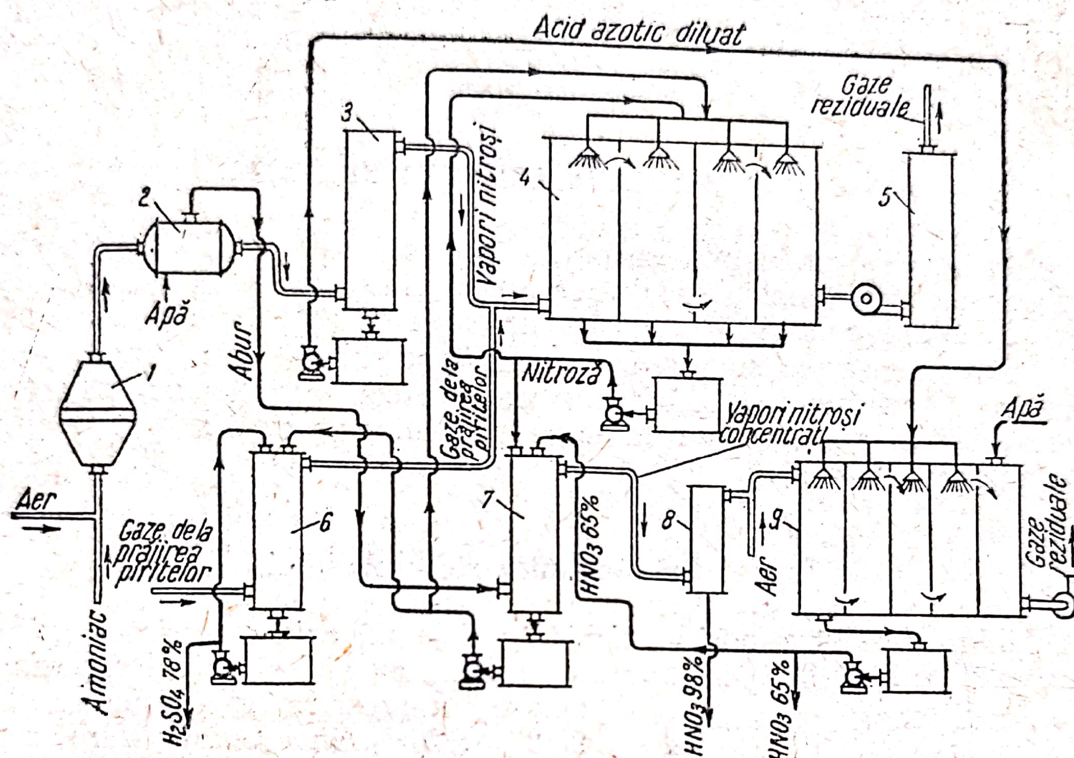


Fig. 181. Schema instalaţiei pentru fabricarea simultană a acidului sulfuric şi acidului azotic:

1 — aparat de contact pentru oxidarea amoniacului; *2* — cazan de abur (recuperator); *3* — răcitor-condensator; *4* — turnuri de producţie; *5* — turn de spălare; *6* — turn pentru denitrare finală; *7* — denitrator; *8* — condensator; *9* — turnuri de absorbţie

fierbinte de la prăjirea piritelor, după purificare, pătrunde în turnul *6*, pentru denitrarea acidului sulfuric. Din turn se obţine un acid de 78%. Vaporii nitroşi şi gazul de la prăjirea piritelor se amestecă apoi şi intră în turnurile de producţie *4*. Turnurile sînt stropite cu nitroză; în ele are loc formarea acidului sulfuric şi a acidului nitrozil-sulfuric. Gazele care ies din turnul de spălare *5* sînt evacuate în atmosferă. Nitroza din turnurile de producţie intră în denitratorul *7*, în care se denitrează prin încălzire cu abur. Denitrarea finală a gazelor de la prăjirea piritelor are loc în turnul *6*. Vaporii nitroşi concentraţi, care se degajă din denitrator, dau, prin răcire în condensatorul *8*, o cantitate oarecare de acid azotic 98%. Masa principală de oxizi de azot este folosită la fabricarea acidului azotic 65% (sau a acidului azotic concentrat, prin metoda de sinteză directă).

Turnurile de producţie sînt confecţionate din oţel carbon, pompele de recirculare — din fontă, iar ventilatoarele — din oţel.

De obicei, la instalaţiile de tipul descris se obţin două părţi de acid sulfuric 78% pentru o parte de acid azotic 65%. Totuşi, acest raport şi aceste concentraţii ale acizilor obţinuţi pot fi modificate. Porcedeul se poate folosi pentru fabricarea bioxidului de azot: instalarea unui răcitor cu

acțiune rapidă (v. pag. 382) pentru vaporii nitroși permite să se scoată din instalație o cantitate mare de apă și să se obțină un produs aproape exclusiv sub formă de bioxid de azot lichid.

În cazul fabricării simultane a acizilor sulfuric și azotic în proporțiile arătate mai sus, randamentul față de bioxidul de sulf este egal cu 100%, iar față de oxizii de azot — de 98%; la 1 t de H_2SO_4 se pierd circa 10 kg de HNO_3. Producția specifică a instalației cu turnuri reprezintă circa 75 kg de H_2SO_4 în 24 h, pentru 1 m³ de volum.

6. CONCENTRAREA ACIDULUI SULFURIC

În instalațiile cu turnuri se obține un acid sulfuric 75%, din care o parte se consumă pentru fabricarea îngrășămintelor minerale etc, iar o parte se supune concentrării, în scopul obținerii acidului sulfuric concentrat. De asemenea, se supune concentrării acidul sulfuric diluat care se obține ca deșeu într-o serie de fabricații (la concentrarea acidului azotic, la procesele de nitrare, la rafinarea produselor petroliere, la obținerea alcoolului sintetic etc.).

Bazele fizico-chimice ale procesului

Echilibrul fazelor vapori — lichid în sistemul acid sulfuric — apă este reprezentat în fig. 182. Din diagramă rezultă că apa și acidul sulfuric formează un amestec azeotrop, conținînd 98,3% SO_4H_2, în greutate, care la presiunea atmosferică fierbe la 336,6 °C. Prin distilarea soluțiilor apoase, diluate, de acid sulfuric, acestea pot fi separate în apă și într-un amestec cu punct de fierbere constant. Acidul sulfuric anhidru fierbe, la presiunea atmosferică, la 296,2 °C, degajînd vapori de trioxid de sulf și transformîndu-se într-o soluție apoasă de 98,3%.

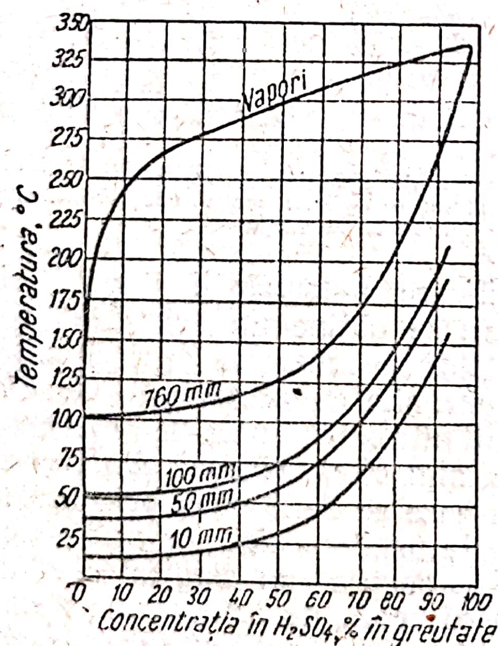


Fig. 182. Diagrama de fierbere a acidului sulfuric la presiunea atmosferică și în vid

Practic, soluțiile care conțin mai puțin decît 70% H_2SO_4 degajă, la încălzire, numai vapori de apă; soluțiile mai concentrate degajă și vapori de acid sulfuric.

La o presiunea mai joasă decît cea atmosferică, concentrarea poate fi efectuată și la temperaturi mai joase. La presiunea de circa 10 mm col. Hg și la temperaturile corespunzătoare, soluțiile concentrate degajă vapori care conțin o cantitate foarte mică de acid sulfuric. Temperatura de degajare a vaporilor de apă dintr-o soluție de acid sulfuric poate fi scăzută prin distilare într-un curent de gaz inert, de exemplu, prin trecerea prin soluție a unor gaze fierbinți, care sînt în același timp și agenți purtători de căldură.

Concentrarea acidului sulfuric la presiunea atmosferică și la presiuni apropiate de aceasta se complică prin fenomenul disocierii H_2SO_4 și a SO_3 la temperaturi înalte. Chiar la 200 . . . 300 °C, H_2SO_4 se disociază mult în SO_3 și în H_2O. Disocierea este cu atît mai înaintată, cu cît temperatura este mai înaltă și cu cît soluția este mai concentrată. La răcirea vaporilor, reacția se desfășoară în sens invers, formîndu-se parțial și o ceață de acid sulfuric. La temperaturi mai înalte, este posibilă și disocierea SO_3 în SO_2 și în O_2. Această reacție nu se desfășoară în sens invers în cazul răcirii gazului, iar bioxidul de sulf format se pierde cu gazele evacuate.

Scheme tehnologice și aparatură

Concentrarea se conduce la presiunea atmosferică sau la presiuni apropiate de cea atmosferică, cum și în vid (presiune 6—10 mm col. Hg).

Instalațiile de concentrare se deosebesc după procedeul de încălzire: se folosește încălzirea acidului prin pereți, sau prin contact direct cu gazele fierbinți.

Instalații cu retorte. Un exemplu de distilare la presiunea atmosferică și cu încălzire prin pereții aparatului este instalația reprezentată în fig. 183. Aparatul de distilare constă din retorta *1*, confecționată din fontă rezistentă la acizi, și din deflegmatorul cu talere *3*. In deflegmator intră continuu, pe sus, acidul de 68—70% (presiunea parțială a vaporilor de H_2SO_4 deasupra acestui acid este, practic, egală cu zero. In retorta încălzită cu gaze de ardere, la regimul normal al procesului se află un acid concentrat fierbinte, care se scurge continuu în răcitorul *6*. Vaporii din retortă intră în deflegmator, unde, venind în contact cu un acid mai rece și mai diluat, se separă. Acidul sulfuric se scurge, iar vaporii de apă, împreună cu stropii de acid, trec prin separatorul de picături *4* și se condensează în condensatorul *5*, răcit permanent cu apă rece. Datorită acestui procedeu de condensare, în aparatură se menține o presiune puțin mai joasă decît cea atmosferică.

La ieșire, gazele de ardere sînt folosite (contact direct) pentru concentrarea preliminară a acidului diluat care intră în instalație.

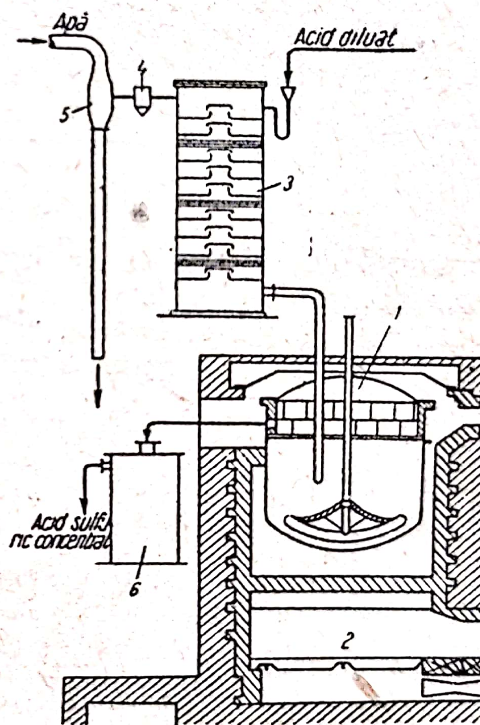


Fig. 183. Instalație de concentrare cu retortă: *1* — retortă; *2* — focar; *3* — deflegmator; *4* — separator de picături; *5* — condensator; *6* — răcitor de acid sulfuric concentrat

In acest tip de instalații este posibilă o separare netă a apei, iar concentrația acidului obținut atinge 95—98% H_2SO_4. Pierderile de acid sulfuric sînt mici (1—2%). Dezavantajele acestor instalații constau în consumul mare de combustibil și în durata mică de serviciu a retortei, care funcționează la temperatură înaltă sub acțiunea unui mediu agresiv.

Concentrarea în instalații cu turnuri. Primul turn de producție din procedeul cu nitroză este un exemplu de aparat de concentrare; concentrarea se produce prin contactul direct al acidului cu gazele fierbinți.

In instalațiile moderne cu turnuri, o parte din acid, sau chiar toată producția, se poate obține sub formă de acid sulfuric concentrat. In acest caz, instalația cu turnuri funcționează cu un acid de 75—78%, care cir-

culă în turnuri. Concentrarea acidului se produce în primul turn. Posibilitatea obţinerii unui produs standard este determinată în special de bilanţul termic al aparatului. Calculele arată că pentru concentrarea a 1 t de acid de turn (calculat în H_2SO_4) este nevoie de circa 250 000 kcal. La o anumită compoziţie a gazului, intensitatea procesului de concentrare depinde, în special, de temperatura gazului la intrarea în turn. Această temperatură trebuie să fie de 350 ... 380 °C. Deoarece temperatura din filtrele electrice nu depăşeşte 500 °C, pentru ca gazele să intre în turnuri cu temperatura de 350 ... 380 °C este necesară o izolare bună a conductelor de gaz, de la filtrele electrice pînă la turnuri.

Se redă, ca exemplu, bilanţul termic al turnului de concentrare (tabela 33).

Tabela 33

Bilanţul termic al turnului de concentrare

Intrare	%	Ieşire	%
Căldura gazului (350°C) . . .	66	Căldura gazului (120°C) . .	20
Căldura acidului (70°C) . . .	12	Căldura acidului (170°C) . .	29
Căldura de formare a acidului	22	Consum de căldură pentru concentrare	38
		Pierderi	13
Total . .	100	Total . .	100

Consumul de căldură la denitrare reprezintă mai puţin decît 1% din consumul total de căldură.

Construcţia turnului de concentrare trebuie să corespundă condiţiilor de funcţionare la temperaturi mai înalte. Partea inferioară a turnului se căptuşeşte cu andezit sau cu beştaunit, iar partea superioară — cu cărămidă antiacidă şi ciment de andezit. Partea superioară a turnului se umple cu inele de porţelan, iar partea inferioară — cu andezit. La fabricarea acidului sulfuric concentrat, în instalaţiile cu turnuri, se realizează o economie mare de combustibil, de energie electrică şi de abur, care se consumă pentru concentrarea acidului în instalaţiile speciale. Dacă în instalaţia de contact se introduce acid sulfuric concentrat, obţinut în instalaţia cu turnuri, producţia de oleum se poate mări de 1,5—2 ori.

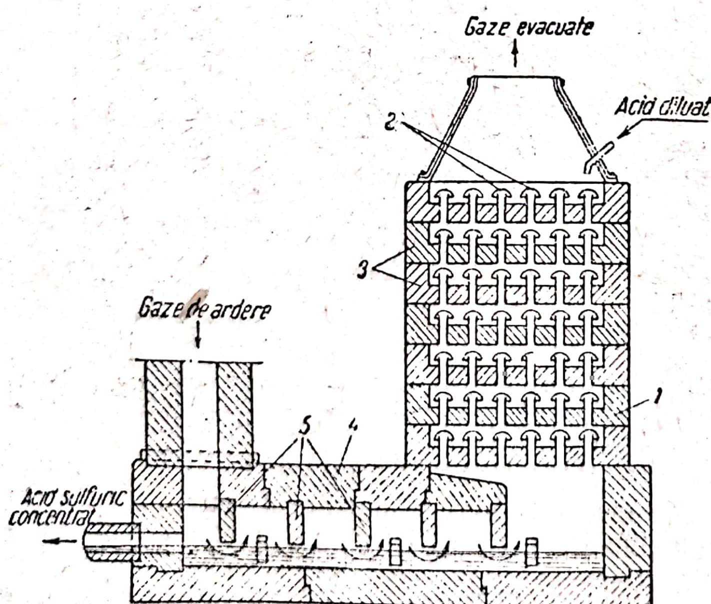


Fig. 184. Concentrator cu turn:
1 — recuperator; *2* — clopote de porţelan; *3* — etajele recuperatorului; *4* — saturator; *5* — şicane

Concentratorul cu turn (fig. 184). Gazele fierbinţi de ardere, avînd temperatura de 900 ... 1 000 °C, intră în partea inferioară a aparatului —

saturatorul 4 — trec peste stratul de acid care se scurge din coloana — *recuperator 1*. Pentru un contact mai intim al gazelor cu acidul, saturatorul *4* este înzestrat cu șicane *5*. Gazele, care se răcesc la 250 °C, intră în recuperator. Acidul diluat este introdus în separator pe la partea superioară a acestuia și, curgînd pe etajele recuperatorului, în cazul unui contact bun cu gazele, le răcește pînă la temperatura de circa 130 °C, încălzindu-se astfel la 200 °C. În recuperator se condensează o mare parte din vaporii de acid sulfuric antrenați de gaze; totuși, circa 10% din acidul sulfuric este antrenat de gazele evacuate din recuperator. De aceea, trebuie să se instaleze dispozitive pentru separarea vaporilor și a ceței de acid sulfuric (răcitoare, filtre cu cocs, filtre electrice etc.). Cu toate acestea, pierderile de acid ating 4%.

La unele instalații noi, construcția recuperatoarelor a fost simplificată: în locul etajelor, ele au o umplutură de cvarț, peste care acidul se distribuie cu ajutorul unei turbine cu acționare electrică.

Concentratorul cu turn se construiește din pietre de andezit.

Concentratorul cilindric. În acest tip de aparate, concentrarea se execută tot prin contactul direct al acidului cu gazele fierbinți de ardere.

Schema instalației este reprezentată în fig. 185. În focarul *1* se arde păcură. Gazele de ardere, diluate cu aer, avînd temperatura de 650...800 °C, intră în prima cameră a concentratorului *2*.

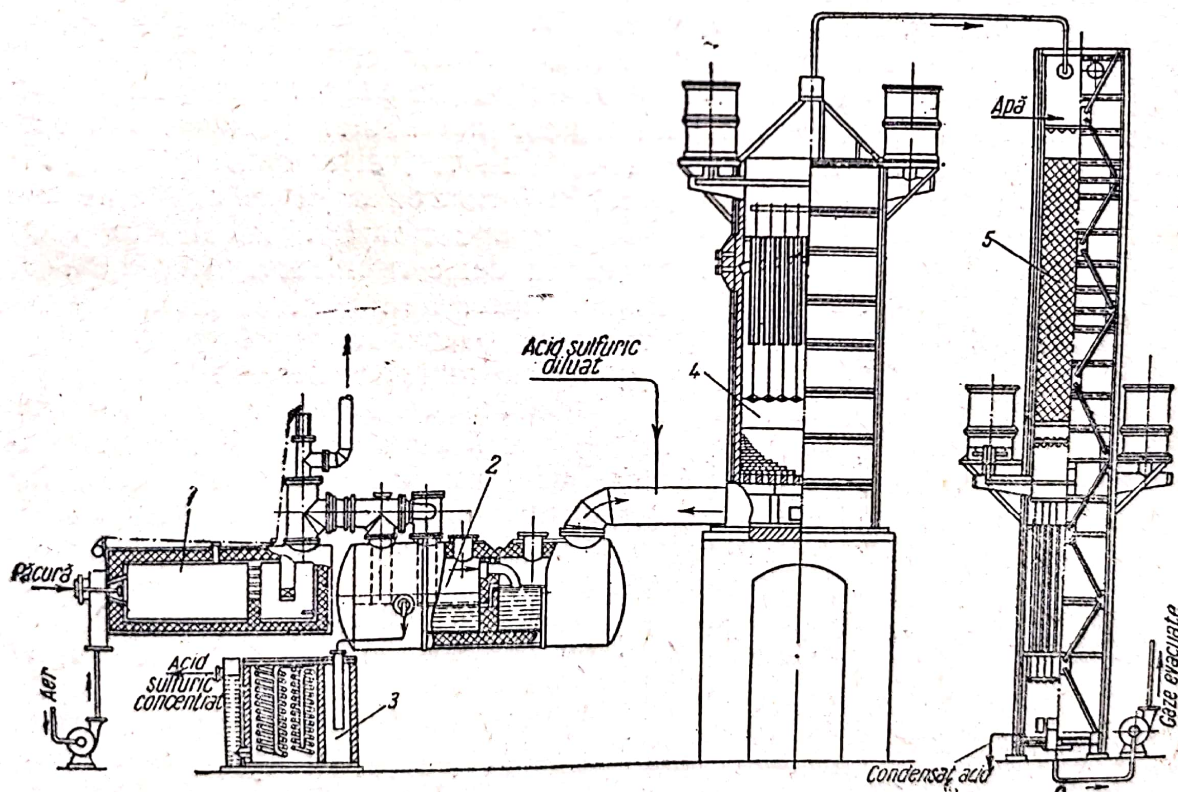


Fig. 185. Instalația pentru concentrarea acidului sulfuric prevăzută cu concentrator cilindric:

1 — focar; *2* — concentrator; *3* — răcitoare pentru acid sulfuric concentrat; *4* — filtru electric; *5* — filtru electric „sanitar"

Concentratorul este alcătuit dintr-un cilindru de oțel, căptușit și împărțit, printr-un perete, în două camere. Acidul diluat intră din rezervorul de presiune, în cea de-a doua cameră a concentratorului cilindric și curge,

prin cădere liberă, în prima cameră, printr-o țeavă de scurgere. Nivelul acidului din prima cameră este cu 350 mm sub nivelul acidului din a doua cameră. Racordurile pentru introducere și evacuare se găsesc la același nivel în ambele camere.

În prima cameră, concentrarea acidului în curentul de gaze are loc la temperatura de 220 °C, obținîndu-se un acid sulfuric concentrat, care se scurge în răcitorul *3* și într-un rezervor de colectare, de unde este trimis la depozit. Gazele, care antrenează vaporii de apă și de acid sulfuric, intră în a doua cameră, în care se răcesc la 135...150 °C și se eliberează de o mare parte din vaporii de acid sulfuric; acidul din a doua cameră se încălzește la 130 °C și concentrația lui crește cu 5—10%.

Gazele trec apoi în filtrul electric *4*, în care, la temperatura de circa 100 °C, se formează o soluție de acid sulfuric de 55—60%, reprezentînd aproape 10% din toată producția. Acest acid intră într-un rezervor și este transvazat în rezervorul de presiune și, de aici, în concentrator. Gazele se unesc și trec prin al doilea filtru electric *5*, așa-numitul filtru „sanitar", pentru a fi mai bine purificate de acidul sulfuric sub formă de ceață. Condensatul care se obține din acest filtru electric se neutralizează și se aruncă la canal.

Concentrarea în vid. Scăderea considerabilă a temperaturii de fierbere a soluțiilor diluate de acid sulfuric, o dată cu scăderea presiunii la 7—100 mm col. Hg, condiționează schimbarea principală a aspectului procesului de concentrare. Conținutul în acid sulfuric al vaporilor scade atît de mult, încît procesul se apropie, ca principiu, de procesul de îndepărtare a apei din soluțiile apoase ale substanțelor nevolatile. De aceea, dispare necesitatea de deflegmare. La concentrarea în vid, disocierea acidului sulfuric și formarea ceței de acid este evitată aproape complet. Astfel, în acest procedeu de concentrare, pierderile de acid sulfuric sînt mici și montarea filtrelor electrice sau a altor aparate de captare nu mai este necesară.

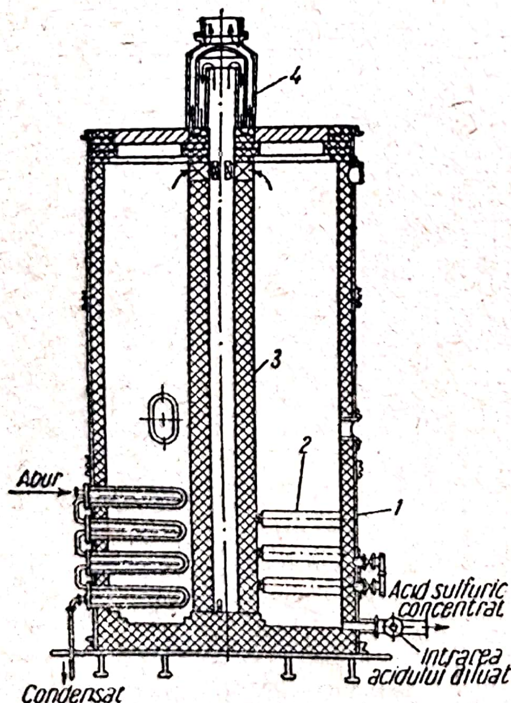


Fig. 186. Concentrator cu vid:
1 — manta; *2* — țevi de încălzire; *3* — stîlp gol de sprijin; *4* — separator de picături

Impuritățile organice aproape nu reacționează cu acidul sulfuric la temperaturi joase, ceea ce este deosebit de important la recuperarea deșeurilor de la fabricația unei serii de produse organice.

Încălzirea acidului la temperatura lui de fierbere în vid (110...150 °C) se poate executa cu abur indirect. În acest caz, durata de serviciu a aparatelor este mai mare decît a acelora care funcționează la presiunea atmosferică.

În instalația cu funcționare discontinuă, acidul se încălzește în concentratorul cu vid (fig. 186) cu abur indirect (presiunea 6—8 at) care trece prin țevile *2*. Din concentrator, vaporii, trecînd prin ejectorul cu abur, sînt introduși în condensator, în care se condensează prin amestecarea lor cu

apă rece. Condensatul, care conţine pînă la 0,03% H_2SO_4, se scurge, prin tubul barometric, în jgheabul de scurgere. Aerul din condensator este aspirat cu un ejector cu abur, în două trepte, şi evacuat în atmosferă.

Concentrarea acidului sulfuric de 68% începe în concentrator la 110 °C, la presiunea de circa 100 mm col. Hg, care se menţine cu ajutorul unui condensator barometric. Pe măsură ce concentraţia acidului creşte, presiunea în condensator scade. Acidul de 93% obţinut fierbe la 149 °C, la presiunea de 7,5 mm col. Hg. Procesul durează 12 h.

Concentratorul cu vid, avînd un debit de 100 t de acid sulfuric concentrat în 24 h (în cazul concentraţiei iniţiale de 68% H_2SO_4 a acidului), are diametrul de circa 5 m şi înălţimea de 6 m. Mantaua este din oţel căptuşit cu plumb şi cu pietre antiacide. În interiorul concentratorului este montat, pentru rezistenţă, un stilp gol *3*, din material ceramic. Ţevile de încălzire *2* se toarnă din fontă silicioasă (14% Si). Pe capacul aparatului este montat separatorul de picături *4*, alcătuit din cilindri de material ceramic.

BIBLIOGRAFIE

1. *P. M. Lukianov*, Istoria meşteşugurilor chimice şi a industriei chimice în Rusia pînă la sfîrşitul secolului al XIX-lea, Vol. II, Ed. Acad. de Ştiinţe a U.R.S.S., 1949.
2. *K. M. Malin* ş. a., Tehnologia acidului sulfuric, trad. din limba rusă, Editura Tehnică, 1953.
3. *I. N. Kuzminîh*, Fabricarea acidului sulfuric, ONTI, 1937.
4. *A. G. Amelin*, Bazele teoretice ale formării ceţei în industriile chimice, Goshimizdat, 1951.
5. *M. A. Menkovski*, Sulful nativ, Goshimizdat, 1949.
6. *A. V. Avdeeva*, Sulful din gaze, Goshimizdat, 1950.
7. Manualul producătorului de acid sulfuric, sub redacţia lui K. M. Malin şi K. A. Poliakov, Goshimizdat, 1952.
8. *Z. P. Rosenknop*, Extragerea bioxidului de sulf din gaze, Goshimizdat, 1952.

PARTEA A PATRA

TEHNOLOGIA SĂRURILOR MINERALE

CAPITOLUL XIV

SĂRURILE NATURALE ȘI SEPARAREA LOR

1. NOȚIUNI GENERALE

In această parte a lucrării se descrie fabricarea sărurilor, cum și prelucrarea sărurilor naturale, în urma căreia se pot obține și alte produse și anume: oxizi, acizi, alcalii, metale și metaloizi etc.

Industriile de săruri pot fi împărțite în trei grupe:

1. Separarea și purificarea sărurilor naturale.
2. Obținerea sintetică a sărurilor, care se realizează în special prin reacțiile de neutralizare.
3. Prelucrarea sărurilor naturale și a celor obținute pe cale artificială, prin reacții de dublă descompunere (dublu schimb).

Unele săruri minerale se extrăgeau, se prelucrau și se întrebuințau din timpurile cele mai vechi. Prelucrarea primitivă a sărurilor din mări și din lacuri, ca și a unor minereuri, prin dizolvare, evaporare și cristalizare, se efectua în trecut pentru nevoi alimentare și medicale, iar ulterior, pentru obținerea materialelor de construcție, a sticlei, explozivilor, vopselelor etc. In ultimii 80—100 ani s-a dezvoltat fabricarea sărurilor de fosfor, de azot, crom, mangan și a altor săruri asemănătoare, utilizîndu-se unele procese mai complicate. Concomitent, se lărgește considerabil întrebuințarea sărurilor naturale — clorură de potasiu, clorură de magneziu, sulfat de sodiu, borați, bromuri, fluoruri, săruri de arsen etc. De la sfîrșitul secolului al XIX-lea, produsele industriei de săruri se întrebuințează pe scară largă în agricultură (îngrășăminte, insecto-fungicide), în metalurgie, în industria construcțiilor de mașini și în diferite ramuri ale industriei ușoare.

In Uniunea Sovietică, instalațiile pentru extragerea sării geme și pentru prelucrarea ei ca produs alimentar au existat încă din vechime. In secolul al XV-lea, maiștrii ruși au știut să sape puțuri adînci pentru extragerea soluțiilor sărate și să concentreze aceste soluții, prin evaporare în căzi speciale. Pe timpul lui Ivan cel Groaznic, în Rusia se producea azotat de sodiu și carbonat de potasiu. La începutul secolului al XVIII-lea se fabrica sulfat de fier. Pe timpul lui Petru I s-a început efectuarea unor cercetări simple asupra sărurilor. In laboratorul său, Lomonosov a analizat o serie de săruri din zăcămintele ruse.

Totuși, pînă la sfîrșitul secolului al XIX-lea, producția sărurilor era rudimentară. Sortimentul de săruri fabricate și cantitățile produse cresc considerabil în secolul al XX-lea. Industria sovietică de săruri a început să se dezvolte rapid după Marea Revoluție Socialistă din Octombrie.

In prezent, se întrebuințează pe scară largă sărurile conținînd fosfor, potasiu, sodiu, azot, aluminiu, fier, cupru, arsen, fluor, crom, bariu. O mare

importanță au dobîndit sărurile metalelor neferoase și ale elementelor rare, cum și diferitele săruri organice.

La sfîrșitul secolului al XIX-lea și începutul celui de-al XX-lea, în tehnologia chimică a sărurilor încep să se aplice legile fizico-chimice și, în special, teoria sistemelor în echilibru, teoria cinetică, legile termochimiei. În tehnologia sărurilor se introduc pe scară din ce în ce mai largă concepțiile moderne ale cristalo-fizicii și cristalo-chimiei.

Un rol foarte mare în dezvoltarea chimiei și tehnologiei sărurilor au avut lucrările lui D. I. Mendeleev, van't Hoff, N. S. Kurnakov, P. P. Fedotiev, G. G. Urazov și școlile lor.

Obiectul principal al tehnologiei sărurilor îl constituie substanțele solide (cristaline), soluțiile și topiturile lor. În secolul al XX-lea s-a lărgit considerabil utilizarea agenților gazoși, în special a amoniacului, oxizilor de azot, bioxidul de carbon și a bioxidului de sulf, la fabricarea și prelucrarea sărurilor. În unele cazuri se folosesc și sistemele eterogene — suspensii, emulsii, ceață etc.

Procesele de bază ale tehnologiei sărurilor sînt: dizolvarea, cristalizarea, evaporarea (concentrarea), uscarea, filtrarea, centrifugarea și alte metode de separare a fazelor. În ultimii 10 ani s-au adăugat și procesele de formare a sărurilor în fază gazoasă sau de vapori, reacțiile eterogene între substanțele gazoase, lichide și solide, topirea, aglomerarea și flotația. Unele procese se realizează la temperaturi foarte înalte sau foarte scăzute și la presiune înaltă; se aplică procese electrochimice și catalitice.

Majoritatea marilor industrii de săruri lucrează după procedee continue, aplicînd mecanizarea și automatizarea operațiilor tehnologice.

În cazul proceselor eterogene de obținere a sărurilor, suprafața de contact (absolută și specifică) a substanțelor reactante și reînoirea acestei suprafețe exercită o mare influență asupra randamentelor și asupra vitezei de reacție. Din această cauză, în tehnologia sărurilor au căpătat mare importanță probleme ca: gradul de măcinare, forma și structura substanțelor și condițiile contactului lor maxim.

Legea fazelor arată condițiile fizico-chimice necesare pentru realizarea unor anumite reacții; utilizîndu-se diagrama de echilibru, pe baza legii fazelor se poate determina influența factorilor fizico-chimici asupra variațiilor sistemului. Variind temperatura, presiunea sau concentrația substanțelor care reacționează, sau ale componenților sistemului, echilibrul poate fi deplasat sau reacția poate fi dusă pînă la sfîrșit.

Cunoașterea legilor structurii și a mărimii energiei rețelei cristaline ușurează găsirea condițiilor de formare a sărurilor, de descompunere a lor, de asociere, de transformări izomorfe și determinarea multor proprietăți fizico-chimice ale sărurilor.

Cristalizarea sărurilor

Pentru cristalizarea sărurilor din soluții sau din topituri se utilizează următoarele procedee:

1. Cristalizarea politermică, bazată pe solubilitatea diferită a sărurilor prezente, în funcție de temperatură. Ca exemplu al unui astfel de proces se citează separarea clorurii de potasiu din silvinit (v. pag. 445).

2. Cristalizarea izotermică, ce se realizează prin evaporarea solventului la temperatură constantă. Acest proces se utilizează în special pentru cris-

talizarea substanțelor a căror solubilitate variază foarte puțin cu schimbarea temperaturii. Un exemplu de astfel de proces este evaporarea soluțiilor de clorură de sodiu pînă la separarea ei completă sub formă solidă.

3. Micșorarea solubilității sărurilor prin introducerea în soluție a unui exces de sare conținînd un ion comun (de exemplu, introducerea clorurii de magneziu într-o soluție de clorură de potasiu), sau a unei substanțe care se amestecă cu apa și care micșorează solubilitatea sării în apă (de exemplu, introducerea alcoolului etilic sau a amoniacului într-o soluție de sulfat de sodiu).

4. Micșorarea solubilității sărurilor, prin introducerea în soluție a substanțelor care formează cu ele complecși insolubili, sau mai puțin solubili decît sarea ca atare. Această metodă necesită prelucrarea chimică ulterioară a compușilor complecși obținuți.

În procesul cristalizării se disting, de obicei, două etape:

1. *Nașterea cristalelor și separarea germenilor de cristale din soluția suprasaturată.* În această etapă are un rol mare gradul de suprasaturare al soluției: o dată cu creșterea acestuia, crește viteza de formare a cristalelor și numărul de germeni de cristalizare, care determină dimensiunile finale ale cristalelor obținute. Cu cît numărul de germeni este mai mare, cu atît dimensiunile cristalelor sînt mai mici, și invers. Din această cauză, în funcție de condițiile pe care trebuie să le îndeplinească cristalele în ceea ce privește dimensiunea, se tinde să se regleze, pe cît posibil, numărul de germeni.

2. *Creșterea cristalelor.* Viteza de creștere a cristalelor (și dimensiunile lor maxime) este determinată nu numai de numărul de germeni, ci și de adsorbția pe suprafața cristalelor a unor impurități ce se găsesc în soluție. În urma adsorbției impurităților pe punctele active ale suprafeței cristalelor, creșterea ulterioară a acestora se încetinește, iar dimensiunile lor maxime se limitează. Uneori, adsorbția are un caracter selectiv; impuritatea se adsoarbe pe anumite suprafețe, ceea ce duce la schimbarea pronunțată a formei cristalului. Alteori, datorită prezenței impurităților, se formează concreșteri de cristale (macle).

Dimensiunile și forma cristalelor formate în timpul cristalizării din soluții sau din topituri depind, de asemenea, de viteza de răcire și de diferența de temperatură dintre mediul de răcire și sistemul care se răcește. Cu cît viteza de răcire și diferența de temperatură sînt mai mari, cu atît se obțin cristale mai mici (ceilalți factori rămînînd neschimbați). Suprarăcirea și răcirea rapidă permit în multe cazuri să se obțină, în masa răcită, aceeași sau aproape aceeași structură cristalină pe care a avut-o masa la temperatura înaltă, în perioada inițială de cristalizare.

Legile fizico-chimice care se aplică în tehnologia sărurilor, se aplică, de asemenea, pe scară largă și în tehnologia metalelor, a silicaților și a materialelor de construcție. Este necesar, însă, să se aibă în vedere că în aceste ramuri de producție sînt mai răspîndite procesele de topire și de aglomerare a substanțelor solide, cum și procesele de cristalizare și de recristalizare din topituri. În tehnologia sărurilor minerale, procesele de topire și de aglomerare a maselor care reacționează se aplică mai rar decît procesele de dizolvare și de cristalizare a sărurilor din soluții.

La realizarea proceselor de cristalizare are mare importanță posibili-

tatea reglării următorilor factori: 1) dimensiunile cristalelor; 2) forma cristalelor (în cazul poliformismului, posibilitatea obținerii de cristale cu structura necesară); 3) omogenitatea cristalelor în ceea ce privește dimensiunile, forma și compoziția (îndepărtarea impurităților). In legătură cu aceasta, are mare importanță viscozitatea mediului în care se găsesc cristalele, cum și raportul cantitativ al fazelor în amestecul S (solid): L (lichid): G (gaz).

Consumatorii cer adeseori cristale de anumite dimensiuni. Afară de aceasta, separarea optimă a fazelor prin decantare, prin filtrare, prin centrifugare, ca și obținerea de precipitate cu umiditate minimă, se realizează în cazul unor anumite dimensiuni și a unei anumite forme a cristalelor. Viteza proceselor de dizolvare și de topire a corpurilor solide depinde, de asemenea, de dimensiunile cristalelor.

Unele cristale ale aceleiași substanțe pot fi obținute în diferite sisteme cristaline. De exemplu, azotatul de amoniu poate fi obținut, în funcție de temperatură, în cinci stări polimorfe (în diferite sisteme cristaline). Cu cît suprafața totală a cristalelor este mai mică, cu atît ele se vor dizolva mai lent, se vor topi mai încet, vor reacționa mai slab între ele, vor absorbi mai puțin gazele, cu atît va fi mai mică umiditatea, higroscopicitatea, delicvescența și alte proprietăți asemănătoare, legate de suprafața de contact a fazelor. De forma și de dimensiunile cristalelor depinde suprafața lor totală, deci și proprietățile menționate mai sus.

Omogenitatea cristalelor, din punct de vedere al formei și al dimensiunilor, este importantă pentru realizarea optimă a proceselor de filtrare și de spălare a precipitatelor. Astfel, prezența chiar a cantităților mici de particule disperse și în special de particule coloide, în compoziția precipitatului format din cristale mari, îngreunează filtrarea și spălarea lui. Aceste particule înfundă canalele capilare dintre particulele mari, astupă porii țesăturii de filtrare și adsorb faza lichidă.

Posedînd o energie superficială imensă, coloizii cedează cu mare greutate substanțele adsorbite, din care cauză spălarea precipitatelor coloide este dificilă. In unele cazuri, pentru îndepărtarea acestor dificultăți se utilizează procedeele de peptizare, de coagulare, de adăugare de substanțe cristaline, de germeni, se modifică condițiile de temperatură etc.

Influența mare a viscozității maselor reactante și a raportului cantitativ S : L : G asupra vitezei de difuziune a acestor mase, cum și asupra operației de amestecare și de separare a fazelor, nu necesită lămuriri.

Viteza de dizolvare

Cum s-a arătat în partea generală a lucrării de față (v. capitolul III, pag. 78), viteza și gradul de dizolvare a substanțelor solide sau gazoase în substanțe lichide depind de dimensiunile absolute ale suprafeței de contact a substanțelor, de reînoirea suprafeței de contact a acestora (în special prin amestecarea intensă) și de viteza de difuziune.

Condițiile principale care determină viteza proceselor omogene sînt aplicabile și la majoritatea proceselor eterogene; de exemplu, la dizolvare, concentrațiile reactanților, temperatura și presiunea (în special pentru sistemele „gaz-lichid" și „gaz-solid"), exercita o mare influență.

Viteza de dizolvare a unui solid scade cu timpul, după o lege logarit-

mică *). In aceste procese au un rol mare reînoirea și dezvoltarea suprafeței de contact a reactanților și alte condiții care accelerează reacția lor. Agitarea intensă a reactanților duce la micșorarea grosimii stratului de difuziune sau îndepărtează pelicula de produse de reacție, care împiedică pătrunderea solventului în straturile mai adînci ale particulei solide.

Condițiile de formare a depozitelor sedimentare de săruri, în natură

Pentru tehnologia sărurilor naturale, cercetările lui N. S. Kurnakov, van't Hoff și a școlilor lor au mare importanță în domeniul analizei fizico-chimice a echilibrelor de săruri în apa de mare sau de lac și în soluțiile apoase pure. Prin aceste cercetări s-au stabilit condițiile și ordinea de separare a diferitelor săruri din soluțiile sărate ale mărilor și lacurilor, la diferite temperaturi și concentrații. Pe baza izotermelor de solubilitate obținute și pe baza studiilor geologice, van't Hoff a emis teoria chimică de formare a zăcămintelor naturale de săruri, care s-au format în urma proceselor primare de dizolvare și de cristalizare și în urma proceselor secundare de recristalizare a sărurilor din soluții, la diferite temperaturi și presiuni. Această teorie a permis să se explice particularitățile unor zăcămite de săruri solubile (în special ale celor de potasiu și de magneziu), cum și să se prevadă compoziția și alternarea stratelor de săruri, iar pînă la un anumit grad, chiar adîncimea zăcămintelor și condițiile de cristalizare a diferitelor săruri.

Conform concepțiilor actuale, cea mai mare parte a sărurilor din zăcămintele de potasiu, de sodiu și de magneziu, au cristalizat prin evaporarea lentă a mării preistorice Zechstein, a cărei apă era cu totul deosebită, din punct de vedere al compoziției, de apa mărilor din timpurile noastre. Evaporarea primară a avut loc într-un climat uscat, însă nu prea cald, într-un interval de temperatură de 15...30 °C. Intîi s-a depus carbonatul de calciu, apoi ghipsul, ulterior sarea gemă cu ghips și, în cele din urmă, sarea gemă cu anhidrit (care nu s-a transformat în ghips, datorită conținutului foarte mare în clorură de sodiu al soluțiilor). Datorită evaporării, volumul apelor marine a scăzut atît de mult, încît marea preistorică s-a despărțit într-o serie de lacuri fără legătură între ele. In acea perioadă a început depunerea sării geme împreună cu sulfații de calciu, de magneziu și de potasiu (polihalit) și, în sfîrșit, a urmat depunerea altor săruri de potasiu și de magneziu, mai solubile (fig. 187).

In timpul secării lacurilor, sau după terminarea acestui proces, s-au putut produce uneori inundații, însoțite de dizolvarea parțială și de recristalizarea sărurilor depuse anterior, în urma cărui fapt s-a produs procesul secundar de formare a depozitelor de săruri. In decurs de mii de ani, o parte din zăcăminte s-a acoperit cu strate de nisipuri de pustiu, care le-au apărat împotriva diferitelor acțiuni fizice sau chimice.

In era mezozoică, sub influența proceselor geologice, o mare parte din depunerile saline s-au scufundat și au format, în felul acesta, zăcăminte adînci de săruri. Perioada ulterioară, de climat uscat de pustiu, a fost însoțită de formarea de noi strate de nisip și de formarea argilelor salifere. Ulterior, s-a produs din nou o invadare a apelor marine, din care s-au depus anhidritul și alte săruri de calciu.

---

*) Considerația după care reacțiile eterogene decurg la început repede, iar apoi se încetinesc din ce în ce mai mult, decurge din ecuația vitezei de difuziune (pag. 80) după integrare, această ecuație capătă următoarea formă:

$$\ln\frac{C_1}{C_1-C_2}=\frac{D\cdot S\cdot \tau}{l}$$

în care: C_1 și C_2 este conținutul de reactant în diferite faze;
D — coeficientul de difuziune;
S — suprafața de contact a fazelor;
τ — timpul;
l — grosimea stratului de difuziune.

Datorită scufundării stratelor saline, depozitele de săruri au fost supuse acţiunii temperaturilor şi presiunilor înalte, ceea ce, la rîndul său, a dus la noi transformări chimice ale compoziţiei sărurilor. De exemplu, după atingerea temperaturii de 72° C, cainitul ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$) s-a transformat în carnalit ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$); după ce s-a atins temperatura de 83 °C, s-a format „sarea solidă" — amestec de KCl şi $MgSO_4 \cdot H_2O$. La aceste temperaturi, o parte din săruri s-au topit şi, ca rezultat al acestui fapt, la răcire structura lor s-a modificat. Soluţiile de clorură de magneziu, rămase încă la suprafaţa unor depozite de săruri, au ieşit la suprafaţă, la scufundarea acestora.

Fig. 187. Ordinea de depunere a sărurilor din apa de mare, în cursul evaporării

In era terţiară a început ascensiunea depozitelor saline, legată de fenomene aluvionare şi de formarea de cute. La această ascensiune a zăcămintelor, însoţită de scăderea temperaturii, nu au avut loc noi transformări chimice ale compoziţiei sărurilor.

In afară de procesele enumerate mai sus, au avut importanţă şi acţiunile tectonice, sub influenţa cărora unele zăcăminte şi-au schimbat aşezarea şi forma.

Astfel, diversitatea compoziţiei zăcămintelor de săruri de sodiu, de potasiu şi de magneziu, dimensiunile şi grosimea stratelor, succesiunea lor şi alte condiţii de aşezare, se explică prin diversitatea influenţei factorilor geologici, climatici, fizici şi chimici.

Extracţia sărurilor naturale

Extracţia sărurilor naturale din interiorul pămîntului, sau extracţia lor din soluţiile sărate ale mărilor sau ale lacurilor şi ale depozitelor saline, reprezintă, în acelaşi timp, în multe cazuri, şi prima operaţie chimico-tehnologică.

Procedeul de extracţie a sărurilor naturale cu ajutorul bazinelor, utilizat pe scară largă în diferite regiuni ale Uniunii Sovietice, constă în separarea lor, din soluţiile sărate ale mărilor sau ale lacurilor, prin evaporarea naturală în bazine, în timpul verii (de exemplu, separarea sării comestibile din apa lacurilor din Crimeea), sau prin congelarea în timpul iernii (de exemplu separarea mirabilitului $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, din apa golfului Kara-Bogaz-Gol).

Extragerea unor săruri din sol, sub formă de soluţii, prin ridicarea lor la suprafaţă cu ajutorul pompelor, se aplică în Uniunea Sovietică pentru alimentarea uzinelor de produse sodice cu soluţii de clorură de sodiu *).

Extragerea sării geme, a silvinitului, a ghipsului şi a altor săruri, prin procedeul de forare, necesită investiţii mari de capital; exploatarea minelor este, relativ, costisitoare şi necesită protejarea sărurilor solubile împotriva pătrunderii apelor subterane, care prezintă pericolul de distrugere a minelor. De exemplu, la executarea lucrărilor în minele de extragere a sărurilor de potasiu din regiunea Solikamsk-Berezniki, s-a aplicat congelarea rocilor ce înconjoară mina (pentru acest fapt s-au construit instalaţii speciale

*) Una din uzinele sovietice de produse sodice este alimentată, de exemplu, cu soluţiile de săruri, printr-o conductă lungă de circa 36 km. In ultimii ani a devenit curentă problema extragerii prin acelaşi procedeu a sărurilor de potasiu.

de răcire), sau s-a efectuat o cimentare rezistentă a pereților interiori ai minei, care s-a protejat cu ajutorul tubingurilor *).

2. FABRICAREA CLORURII DE POTASIU

Extracția clorurei de potasiu din sărurile de potasiu cele mai răspîndite în natură — silvinit (amestec de KCl și NaCl) și carnalit — $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6HO$ — se realizează cu ajutorul proceselor tipice de prelucrare a sărurilor naturale și anume: dizolvarea și cristalizarea, cum și încălzirea, evaporarea, răcirea, separarea fazelor prin decantare, prin filtrare, centrifugare și prin uscare.

Peste 90% din sărurile de potasiu se întrebuințează ca îngrășăminte în agricultură (v. importanța îngrășămintelor minerale, la cap. XVI). Produsul principal al industriei sărurilor de potasiu este clorura de potasiu de diferite purități; simultan, în cantități relativ mici, se obține sulfat de potasiu, iar în cantități și mai mici — carbonat, hidroxid, azotat, clorat, cromat, cianură și alte săruri de potasiu, întrebuințate în diferite ramuri industriale și în medicină.

La prelucrarea complexă a silvinitului și a carnalitului, în afară de clorura de potasiu, de clorura de sodiu și de clorura de magneziu, se mai pot obține: clor, acid clorhidric, clorați, oxid de magneziu, cimenturi magneziene, și se pot separa brom, rubidiu, cesiu și alte elemente conținute de obicei în aceste minerale.

Procesul cel mai vechi de obținere a sărurilor de potasiu constă în separarea carbonatului de potasiu K_2CO_3 din cenușa substanțelor vegetale, prin dizolvare în apă caldă. Carbonatul de potasiu se obținea în Rusia, în secolul al XV-lea, prin acest procedeu. Clorura de potasiu din sărurile naturale a fost obținută pentru prima oară abia în anul 1861, în Germania (Stassfurt), și utilizată ca îngrășămînt. Aici, timp de multe decenii, se extrăgea, anterior, clorura de sodiu, din mine adînci. Alte săruri, în special cele de carnalit, care o acopereau, nu erau întrebuințate. Ele se extrăgeau, în parte, la suprafață, însă fiind neutilizate (și chiar constituind impurități dăunătoare în sarea comestibilă), mergeau la haldă și se îngrămădeau lîngă mină, în grămezi mari.

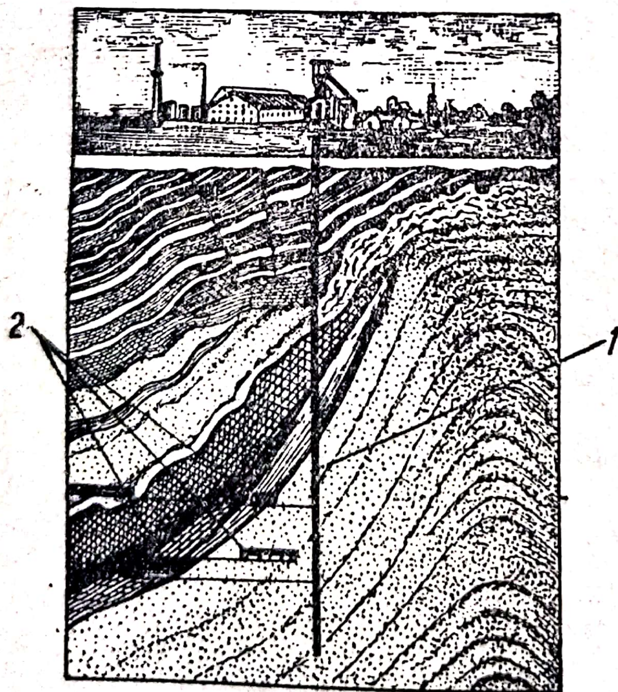


Fig. 188. Secțiune schematică într-un zăcămînt pe potasiu:
1 — puțul; *2* — galerii transversale pentru extragerea sării

Prima instalație industrială pentru obținerea clorurii de potasiu din carnalit a fost construită după ce s-a stabilit marea importanță a sărurilor de potasiu, de fosfor și de azot, cu îngrășăminte. Incepînd din anul 1890, întrebuințarea îngrășămintelor de potasiu crește repede, se lărgesc exploatările noilor zăcăminte și apar multe mine și uzine.

*) Tubingurile sînt plăci de fontă în formă de segmenți, legate în inel. Prin aceste procedee (aplicînd cimentarea și răcirea) se execută și multe lucrări subterane la forarea puțurilor și a tunelelor pentru metropolitane.

Extracția anuală mondială (fără U.R.S.S.) a sărurilor de potasiu a atins, înainte de cel de-al doilea război mondial, 16—18 milioane de tone.

Extracția sărurilor de potasiu se face prin lucrări de mină (fig. 188), la adîncimi de la cîțiva zeci de metri pînă la sute de metri.

Inainte de primul război mondial, industria germană de potasiu deținea monopolul mondial. Sindicatul german al potasiului a luat toate măsurile pentru a nu se exploata zăcămintele de potasiu din Spania și din Galiția. Intr-o mică măsură se exploatau numai zăcămintele de potasiu din Alsacia, care a fost cedată Franței de către Germani, în urma tratatului de la Versailles.

In timpul primului război mondial (1914—1918), multe țări au luat măsuri energice de cercetare și exploatare geologică a zăcămintelor de potasiu. Intr-o serie de țări (S.U.A., Suedia etc.) s-a început separarea sărurilor de potasiu din diferite minereuri de potasiu insolubile în apă ca: mica, glauconit și o serie de feldspați, cum și din deșeuri industriale — cenușă, praf de ciment etc.

Inainte de Marea Revoluție Socialistă din Octombrie, era răspîndită părerea că în Rusia nu există zăcăminte industriale de săruri de potasiu, cu toate că, în anul 1907, tehnicianul Reazanțev, la forarea unei sonde la uzina din Solikamsk, a descoperit, la adîncimea de circa 98 m, o sare de culoare gălbuie cu intercalații de culoare roșie; acestui fapt, însă, nu i s-a acordat atenție. Abia în anii 1915—1917, academicianul N. S. Kurnakov și inginerii G. R. Dering și K. F. Beloglazov, studiind mostre de soluții saline din Solikamsk, au confirmat prezența sărurilor de potasiu.

In anul 1925, cu urmare a hotărîrii Guvernului Sovietic, sub conducerea prof. P. I. Preobrajenski s-a efectuat o explorare geologică amănunțită în regiunea Solikamsk (Verhne-Kamsk), descoperindu-se aici cele mai mari zăcăminte de săruri de potasiu din lume. Datorită purității relative și a adîncimii reduse (90—220 m) la care se găsesc stratele groase de silvinit și de carnalit, acest zăcămînt, atît din punct de vedere cantitativ cît și calitativ, este cel mai important dintre toate zăcămintele de potasiu din lume, cunoscute în prezent. Rezervele zăcămîntului din Solikamsk sînt de multe miliarde de tone.

In ultimii ani, pe baza prospecțiunilor geologice s-a mai descoperit în Uniunea Sovietică încă o serie de zăcăminte mari de săruri de potasiu. In unele zăcăminte s-au descoperit nu numai clorură, ci și sulfat de potasiu.

Extracția și prelucrarea tehnologică a sărurilor de potasiu a fost începută în U.R.S.S. în anul 1930. Exploatarea zăcămîntului din Solikamsk se face pe scară largă, pe baza tehnicii înaintate. Sărurile de potasiu se extrag, de asemenea, și în regiunile apusene ale Ucrainei.

Prelucrarea silvinitului

Prelucrarea chimică a silvinitului are ca scop, în primul rînd, separarea lui cît mai completă în componenți — clorură de potasiu și clorură de sodiu. Deoarece silvinitul nu este un compus chimic, ci un amestec de clorură de potasiu și de clorură de sodiu, separarea acestor săruri este posibilă nu numai pe baza solubilității lor diferite la diferite temperaturi, ci și pe cale mecanică, sau, mai precis, pe cale fizico-chimică, de exemplu cu ajutorul flotației *).

Procedeul cel mai răspîndit de prelucrare a silvinitului se bazează pe solubilitatea diferită a clorurii de potasiu și a clorurii de sodiu, în apă sau în soluțiile apoase ale acestor săruri, la diferite temperaturi.

Solubilitatea clorurei de potasiu în apă rece (10 °C) este de 24,2%, iar

*) Principiul procesului flotației a fost descris în cap. IV. Flotația a fost aplicată în acest scop pe scară industrială pentru prima oară cu cîțiva ani înainte de cel de-al doilea război mondial.

în apă caldă (100 °C) — de 36,1%; solubilitatea clorurii de sodiu în apă rece este de 26,5%, iar în apă caldă — de 28,4%. Deci, în apă rece, solubilitatea clorurii de potasiu și a clorurii de sodiu sînt aproape egale; însă, o dată cu ridicarea temperaturii, solubilitatea clorurii de potasiu crește repede, pe cînd solubilitatea clorurii de sodiu crește foarte încet.

În fig. 189 sînt redate patru izoterme de solubilitate concomitentă a KCl și NaCl la temperaturile de 10, de 40, de 70 și de 100 °C. Punctele *C* de pe izoterme corespund saturării concomitente a soluției cu ambele săruri (punctele eutonice ale izotermelor). Liniile *AC* reprezintă soluțiile saturate cu clorură de sodiu; liniile *BC* reprezintă soluțiile saturate cu clorură de potasiu. În interiorul fiecărei regiuni *OACB* sînt situate punctele care reprezintă compoziția soluțiilor nesaturate. Suprafața diagramei, deasupra liniilor de saturare, corespunde amestecurilor de soluții saturate cu KCl și NaCl, sau ale amestecurilor lor cu sărurile solide corespunzătoare.

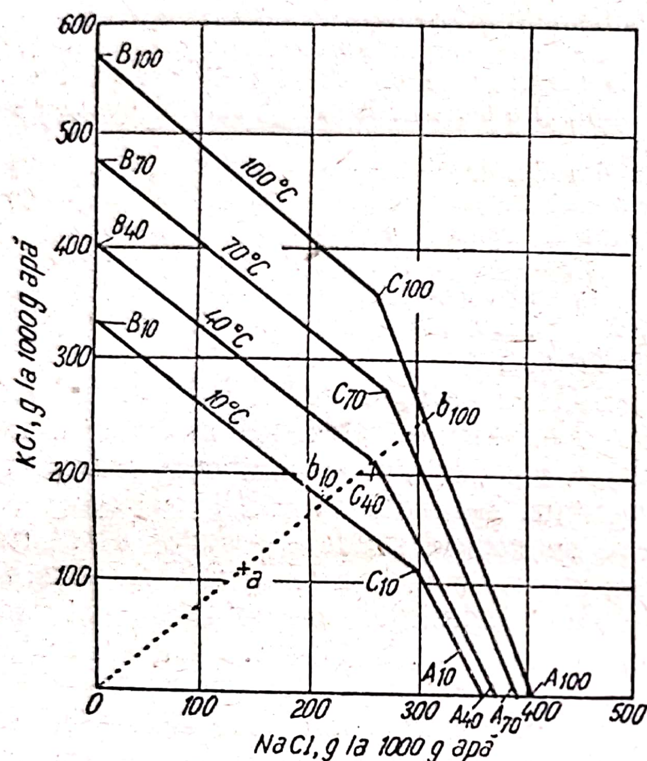


Fig. 189. Izotermele solubilității concomitente a KCl și NaCl în apă, la temperaturile de 10, 40, 70 și 100 °C

Această diagramă permite să se stabilească ordinea și gradul de depunere a clorurii de sodiu și a clorurii de potasiu la evaporarea și răcirea soluțiilor, cum și la adăugarea în soluție a clorurii de potasiu sau a clorurii de sodiu solide. Deoarece la evaporarea soluțiilor, pînă la saturarea lor, îndepărtarea apei nu influențează raportul cantitativ dintre săruri, mersul evaporării se reprezintă prin dreapta care pornește de la originea coordonate și trece prin punctul ce reprezintă compoziția inițială a sistemului (de exemplu, prin punctul a). Punctul de intersecție a dreptei de evaporare cu linia de saturare arată care din săruri se separă întîi. Astfel, la temperatura de 10 °C, pe linia b_{10} C_{10} are loc separarea clorurii de potasiu, iar la temperatura de 100 °C, pe linia $b_{100}C_{100}$ se separă clorura de sodiu. În punctele *C* începe cristalizarea concomitentă a ambelor săruri. Aceste puncte reprezintă punctele finale de cristalizare la evaporarea izotermică (punctele eutonice ale sistemului).

Diagrama mai arată că din soluția saturată la 100 °C cu clorură de potasiu și cu clorură de sodiu, la răcirea, de exemplu, la 40 °C, se separă numai KCl, în cantitate de 147 g (359—212 g la 1 000 g de apă). Dacă în soluția saturată cu clorură de potasiu se adaugă clorură de sodiu solidă, aceasta din urmă scoate din soluție o parte de clorură de potasiu, care, în acest fel, se separă.

Datele de mai sus permit să se stabilească schema principială de separare a clorurii de potasiu din silvinit.

Mai jos se dă un exemplu de utilizarea în acest scop a diagramei de solubilitate în sistemul NaCl — KCl — H_2O (fig. 190), pe care sînt reprezentate izotermele de 25 °C (linia AEB) și de 100 °C (linia $A_1E_1B_1$); concentrațiile componenților sînt exprimate în procente. In triunghiul AEM, concomitent cu soluțiile saturate a căror compoziție corespunde liniei AE, se găsesc cristale de KCl, iar în triunghiul BEN, concomitent cu soluțiile saturate a căror compoziție corespunde liniei BE, se găsesc cristale de NaCl; triunghiul MEN corespunde prezenței concomitente a cristalelor ambelor părți și a soluției eutonice, a cărei compoziție la temperatura de 25 °C este determinată de punctul E. Sistemele corespunzătoare la temperatura de 100 °C se reprezintă prin triunghiurile $A_1E_1M_1$, B_1E_1N și ME_1N. Punctul E_1, corespunzător saturării cu ambele săruri la temperatura de 100 °C, este situat în interiorul triunghiului AEM. Deci, în cazul răcirii la temperatura de 25 °C, din această soluție cristalizează numai KCl.

Soluția E_1 poate fi obținută prin dizolvarea incompletă a silvinitului la temperatura de 100 °C în apă sau într-o soluție oarecare, obținută în procesul de fabricare. Cristalizarea clorurii de potasiu din soluția E_1, în cazul răcirii de la temperatura de 100 °C la temperatura de 25 °C, decurge în direcția dreptei E_1K, ce pornește din punctul M (100% KCl); soluția mamă va avea compoziția indicată de punctul K. După separarea cristalelor de clorură de potasiu și după încălzirea soluției K la 100 °C, cu aceasta din urmă se poate trata o nouă porțiune de silvinit, obținîndu-se din nou, în acest fel, o soluție de compoziția E_1. In cazul răcirii la temperatura de 25 °C, conținutul în clorură de sodiu al soluției nu se schimbă decît foarte puțin. Dacă la prelucrarea silvinitului nu se ia un exces din soluția K, se va dizolva numai clorura de potasiu. Din această cauză, alegînd raportul corespunzător dintre cantitățile de soluție corespunzătoare punctului K și cele de silvinit, clorura de potasiu se poate separa complet de clorura de sodiu, regenerîndu-se concomitent și soluția inițială E_1. Acest raport trebuie să fie astfel ales, încît cantitatea totală de clorură de potasiu din silvinit să fie egală cu cantitatea de clorură de potasiu separată la cristalizare.

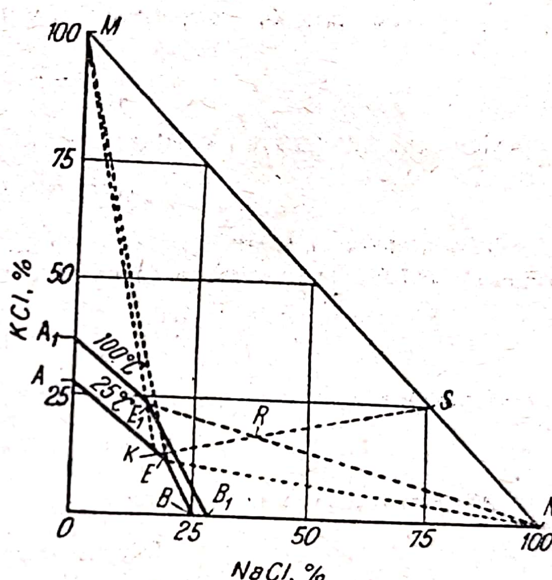


Fig. 190. Utilizarea diagramei de echilibru a sistemului NaCl—KCl—H_2O, pentru calculul schemei de prelucrare a silvinitului

Să se presupună că silvinitul conține 25% KCl și 75% NaCl. Compoziția sa va fi reprezentată pe diagramă prin punctul S, situat pe latura MN a triunghiului MEN (sau a triunghiului ME_1N). Pe linia KS se vor găsi diferite amestecuri de soluție mamă K și de silvinit*). Pe de altă parte, locul geometric al amestecurilor de soluție eutonică E_1 cu clorură de sodiu solidă este reprezentat prin linia E_1N. Intersecția acestor două linii — punctul R — indică raportul, în greutate, dintre soluția C și silvinit, care, la temperatura de 100 °C, asigură dizolvarea completă a clorurii de potasiu din silvinit. In această fază rămîne numai clorura de sodiu, care, printr-o metodă oarecare, se separă de soluția E_1, răcită din nou pentru cristalizarea clorurii de potasiu.

Diagrama de solubilitate permite să se stabilească următoarea ordine a operațiilor principale ale procesului ciclic de obținere a clorurii de potasiu din silvinit:

1. Răcirea soluției saturate cu KCl și NaCl (E_1), de la temperatura de 100 °C la temperatura de 25 °C.

---

*) Raportul dintre greutatea silvinitului S și greutatea soluției K este egal cu raportul dintre lungimea liniei KR și lungimea liniei RS.

2. Separarea de soluția mamă a clorurii de potasiu cristalizate.
3. Incălzirea soluției mame la temperatura de 100 °C.
4. Extragerea KCl din silvinit, la temperatura de 100 °C, cu ajutorul soluției mame *).
5. Separarea reziduului solid de NaCl, de soluția saturată cu KCl și NaCl etc.

Diagrama dă posibilitatea să se calculeze cu aproximație și bilanțul materialelor al procesului de producție.

Se ia, de exemplu, 1 t de soluție inițială E_1. Compoziția ei, conform diagramei este: 21,5% KCl și 16,9% NaCl. Compoziția soluției mame K este: 12,5% KCl și 18,5% NaCl. Cantitatea de soluție K, obținută în cazul răcirii la temperatura de 25 °C, se calculează plecînd de la conținutul în componentul invariabil NaCl:

$$\frac{16{,}9 \cdot 1\,000}{18{,}5} = 913{,}5 \text{ kg.}$$

A cristalizat următoarea cantitate de KCl:

$$1\,000 - 913{,}5 = 86{,}5 \text{ kg}$$

Conform datelor, silvinitul conține 25% KCl. Deci, pentru 913,5 kg de soluție K va fi nevoie de următoarea cantitate de silvinit:

$$\frac{86{,}5 \cdot 100}{25} = 346 \text{ kg.}$$

După extragere, în reziduu rămîne cantitatea de NaCl:

$$346 - 86{,}5 = 259{,}5 \text{ kg}$$

și se regenerează cantitatea de soluție E_1:

$$913{,}5 + 86{,}5 = 1\,000 \text{ kg.}$$

Calculul de mai sus este aproximativ, deoarece nu ține seama de impuritățile din silvinit, de soluția mamă inclusă în cristalele de clorură de potasiu, de pierderile de clorură de potasiu, cu clorura de sodiu și de alte cîteva condiții. La alcătuirea bilanțului precis al materialelor trebuie introduse corecțiile corespunzătoare.

In fig. 191 este reprezentată schema de prelucrare a silvinitului și bilanțul aproximativ al materialelor, calculat din datele indicate mai sus pentru 1 t de silvinit.

Se înțelege că impurificarea silvinitului cu alte săruri poate să complice întrucîtva prelucrarea, să abată condițiile procesului de la izotermele de solubilitate redate mai sus și să ducă la obținerea unor produse impurificate. In ultimul caz, clorura de potasiu se supune unei spălări suplimentare și, apoi, recristalizării.

Schema reprezentată, de prelucrare a silvinitului, este ciclică: soluția mamă se reîntoarce, pentru dizolvarea unei noi porțiuni de silvinit. Procesul de dizolvare a silvinitului se realizează, în majoritatea uzinelor, în contracurent, sau după schema combinată: curent paralel — contracurent. Deșeurile de producție sînt alcătuite din reziduul solid insolubil, care conține în special clorură de sodiu. După curățirea clorurii de sodiu de impuritățile de KCl etc., ea poate fi utilizată la fabricarea sodei, în scopuri alimentare etc.

*) Această operație (4) este prima în mersul proceselor industriale; apoi urmează operațiile 5, 1, 2 și 3.

Schema unei uzine chimice pentru obținerea clorurii de potasiu din silvinit este reprezentată în fig. 192. Silvinitul măcinat intră în silozul *1*, de

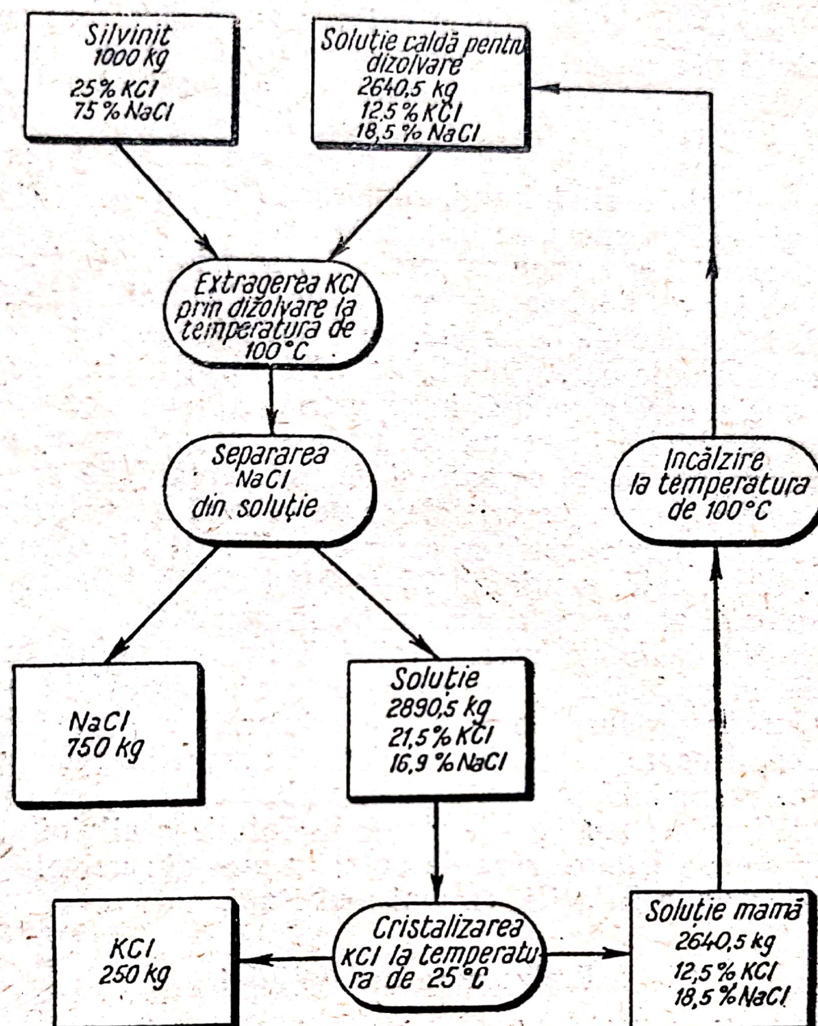


Fig. 191. Schema și bilanțul aproximativ al materialelor la fabricarea clorurii de potasiu din silvinit (pentru 1 t de silvinit)

unde, cu ajutorul transportorului cu banda *2*, este trecut în primul vas de dizolvare cu transportor elicoidal *3*. Soluția din primul vas de dizolvare, cu

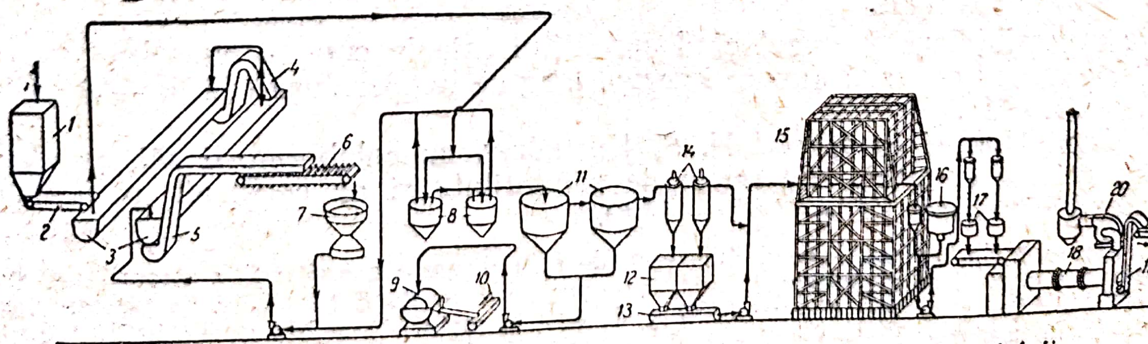


Fig. 192. Schema tehnologică a fabricării clorurii de potasiu din silvinit:
1 — siloz pentru silvinit; *2, 4, 5, 6* și *19* — transportoare și elevatoare; *3* — vas de dizolvare cu transportor elicoidal; *7* — filtru plan; *8* — decantoare; *9* — filtru cilindric; *10* — transportor elicoidal; *11* — concentratoare; *12* — silozuri; *13* — transportor elicoidal; *14* — instalație de răcire, cu vid; *15* — turn de răcire; *16* — decantoare; *17* — centrifugi; *18* — tobă de uscare; *20* — ventilator

temperatura de 100 ... 105 °C, este trecută în instalația de limpezire, alcătuită din decantoarele *8* și din concentratoarele *11;* reziduul solid se trimite, cu ajutorul elevatorului *4*, într-un al doilea vas de dizolvare cu transportor elicoidal. Soluția din cel de-al doilea vas de dizolvare se pompează în primul vas de dizolvare, iar reziduul solid, cu ajutorul elevatorului *5* și al transportorului cu racleți *6*, este trecut spre filtrul plan, cu vid, *7*. De aici, soluția filtrată și apele de spălare se pompează în al doilea vas de dizolvare *3*. Partea nedizolvată a silvinitului, rămasă pe filtrul plan, cu un conținut de 93—95% clorură de sodiu, se trimite la haldă.

Soluția, limpezită în concentratoarele *11,* se trimite în instalația de răcire, cu vid, *14,* iar nămolul se pompează spre filtrul cilindric *9,* unde soluția se separă de particulele de argilă. In instalația de răcire, soluția se răcește la temperatura de 50 ... 60 °C, datorită cărui fapt se separă, parțial, clorura de potasiu, care se adună în silozurile *12,* sau merge, împreună cu soluția, la o nouă răcire în turnul *15,* unde se separă restul de clorură de potasiu. Din turn, amestecul de sare și de soluție sărăcită se scurge în decantorul *16,* pentru depunerea cristalelor de clorură de potasiu. Din decantoare, concentratul *) este trimis în centrifuga *17*, apoi în toba de uscare *18*. Sarea de potasiu uscată, conținînd 95—98% KCl, se transportă, cu ajutorul elevatoarelor și al transportoarelor *19,* la depozit.

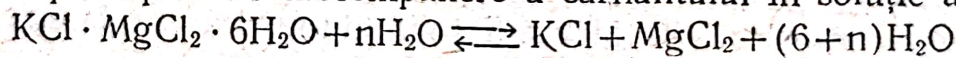
Reziduul solid de la prelucrarea silvinitului, conținînd în special clorură de sodiu, în majoritatea cazurilor se trimite înapoi în mină, pentru umplerea golurilor produse de lucrările miniere, sau, după purificare, se utilizează drept clorură de sodiu tehnică. Nămolurile spălate (în special cele argiloase) reprezintă deșeuri de fabricație.

In ultimul timp s-a studiat o metodă de flotație a silvinitului, cu separarea clorurii de sodiu de clorura de potasiu; una din uzinele străine funcționează după metoda flotației, de mai mulți ani.

Prelucrarea carnalitului

Folosirea analizei fizico-chimice și a metodei grafice de reprezentare a echilibrelor de săruri la separarea carnalitului se complică, datorită faptului că aceasta din urmă este o sare dublă $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Reacția principală de descompunere a carnalitului în soluție apoasă



$$\underset{\text{cristale}}{KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O} + nH_2O \rightleftarrows \underset{\text{cristale}}{KCl} + \underbrace{MgCl_2 + (6+n)H_2O}_{\text{soluție}}$$

este reversibilă și, în cazul cînd carnalitul este în contact cu soluții saturate, poate să decurgă într-un interval larg de temperatură (de la —21 pînă la +167,5 °C).

Van't Hoff și în special N. S. Kurnakov, cu colaboratorii săi, au studiat, relativ complet, izotermele de solubilitate și au construit politerma sistemului ternar: $KCl—MgCl_2—H_2O$.

Ca exemplu, se examinează diagrama de solubilitate concomitentă a clorurii de potasiu și a clorurii de magneziu, în apă, la temperatura de 25 °C (fig. 193). La temperatura de 25 °C, 1 000 g de apă dizolvă 358,7 g de KCl (punctul *A*) și 576 g de $MgCl_2$ (punctul *D*). In sistemul $KCl—MgCl_2—H_2O$ există două puncte care caracterizează saturarea soluției cu cele două săruri: punctul *B* (KCl+carnalit) și punctul *C* (carnalit+$MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

*) Stratul inferior al suspensiei, conținînd cristale depuse, a fost denumit concentrat, spre deosebire de stratul superior, care reprezintă o soluție limpede sau conținînd o cantitate foarte mică de particule solide.

Linia *AB* reprezintă soluțiile saturate cu clorură de potasiu; linia *BC* reprezintă soluțiile saturate cu carnalit; linia *CD* reprezintă soluțiile saturate cu $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Din diagramă rezultă că, la evaporarea soluției de carnalit pur (punctul *a*) pînă la concentrația corespunzătoare punctului *b*, începe să se separe clorura de potasiu. Cristalizarea acesteia provoacă modificarea compoziției soluției după linia *bB*. Cînd compoziția soluției atinge punctul *B*, începe cristalizarea carnalitului, iar clorura de potasiu, separată anterior, se dizolvă. Dizolvarea clorurii de potasiu se produce datorită faptului că punctul *B* este, din punct de vedere izoterm, un punct invariant. Atît timp cît în contact cu soluția *B* se găsesc două faze (KCl+carnalit), compoziția acestei soluții conform legii fazelor — trebuie să rămînă constantă, la temperatură constantă. Raportul $\frac{KCl}{MgCl_2}$ în soluția *B* este, însă, mai mic decît în carnalit, cum rezultă din diagramă. Din această cauză, la separarea carnalitului, soluția sărăcește puternic în clorură de potasiu, iar pentru restabilirea compoziției soluției, clorura de potasiu separată anterior, trebuie să se dizolve.

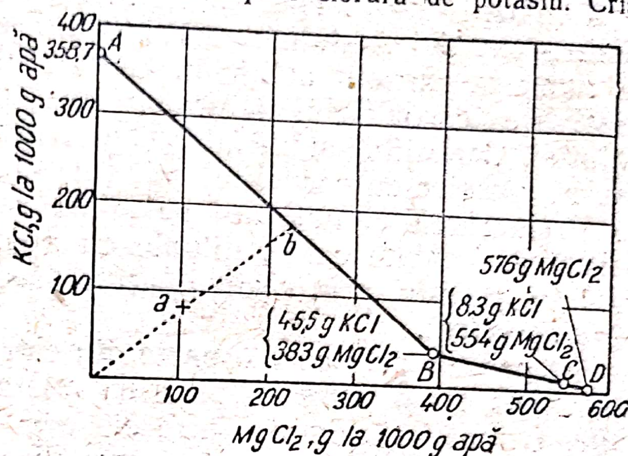


Fig. 193. Diagrama de solubilitate concomitentă a KCl și $MgCl_2$ în apă, la temperatura de 25°

Dacă nu se îndepărtează clorura de potasiu, separată pe linia *bB*, la concentrarea soluției se va separa, în punctul *B*, carnalit pur; în cazul unei evaporări lente și a unei agitări puternice, spre sfîrșitul evaporării (adică în momentul uscării complete a soluției), toată clorura de potasiu separată anterior trece în carnalit. În acest caz, punctul *B* va fi punctul final al evaporării izoterme.

În cazul îndepărtării clorurii de potasiu pînă la atingerea punctului *B*, evaporarea ulterioară duce la variația compoziției soluției după curba *BC*, apoi cristalizează carnalitul. În punctul *C*, concomitent cu carnalitul se separă $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; după aceasta, pînă la sfîrșitul evaporării, compoziția soluției rămîne invariabilă.

Cu ajutorul diagramei se poate calcula că, la evaporarea soluției de carnalit pur pînă la concentrația corespunzătoare conținutului în soluție, la 25 °C, a 383 g de $MgCl_2$ la 1 000 g de apă (punctul *B*), poate cristaliza în stare pură pînă la 84,9% din clorura de potasiu inițială. Evaporarea ulterioară pînă la punctul *C* (554 g de $MgCl_2$ la 1 000 g de apă) permite să se obțină circa 13,5% din clorura de potasiu inițială, sub forma de $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Deci, randamentul total de clorură de potasiu reprezintă circa 98,4%.

Prezența clorurii de sodiu în soluția de carnalit influențează puternic procesul de cristalizare a clorurii de potasiu, deplasînd, corespunzător, echilibrul; clorura de sodiu se separă împreună cu clorura de potasiu, impurificînd produsul. Clorura de potasiu cristalizată din soluția caldă, saturată cu KCl și cu NaCl, este cu atît mai pură cu cît conține o cantitate mai mică de clorură de magneziu. Astfel, în cazul cînd 1 l de soluție conține maximum 60 g de $MgCl_2$, se poate obține clorură de potasiu aproape pură.

Schemele principale de prelucrare a carnalitului

Prelucrarea carnalitului este un proces mai complicat de cît prelucrarea silvinitului. Ea poate fi realizată după cîteva scheme.

Schemele de prelucrare a carnalitului se bazează pe două particularități:

1. Solubilitatea KCl este mult mai mică decît a $MgCl_2$.
2. Raportul molecular $MgCl_2$/KCl în soluțiile saturate cu carnalit este mult mai mare decît unitatea.

Datorită acestor particularități, la tratarea carnalitului cu apă sau cu soluție recirculată, luată în cantitate insuficientă pentru dizolvarea completă a carnalitului, toată clorura de magneziu trece în soluție. În cazul

acesta, o mare parte din clorura de potasiu se separă sub formă de cristale mici — în nămol. Procedeele prin care clorura de potasiu se obține în nămol se numesc procedee „cu nămol".

În cazul cînd carnalitul natural se dizolvă la temperatură înaltă, la răcirea soluției cristalizează carnalitul, care, spre deosebire de cel natural, se numește carnalit artificial. Carnalitul artificial poate fi obținut și prin dizolvarea carnalitului natural la rece, urmată de evaporarea și de răcirea soluției. Carnalitul artificial poate fi introdus din nou în ciclul de producție, în amestec cu carnalitul natural, sau poate fi prelucrat separat.

Prelucrarea carnalitului se poate realiza prin dizolvarea completă în soluții recirculate calde, diluate cu apă, cu cristalizarea ulterioară a clorurii de potasiu, prin răcire. Aceste procedee se numesc *procedee cu dizolvare completă.*

Procedeele prin care o parte din clorura de potasiu se obține sub formă de nămol, iar o parte — în urma cristalizării, se numesc *procedee combinate.* Cel mai răspîndit dintre ele este procedeul cu *dizolvare incompletă,* deoarece, prin acest procedeu, carnalitul se tratează cu apă luată în cantitate insuficientă pentru dizolvarea întregii cantități de clorură de potasiu.

Din prima grupă, de procedee „cu nămol", în industrie se utilizează în prezent trei scheme principale: pentru dizolvarea carnalitului se întrebuințează apa rece curată, soluție de compoziție specială (procedee de dizolvare la rece) sau „soluția finală", fierbinte, cu grad diferit de saturare cu clorura de magneziu.

În cazul procedeului cu dizolvare completă, carnalitul se prelucrează cu soluție caldă, conținînd $MgCl_2$ circa 230 g/l, pînă la dizolvarea completă a întregii cantități de carnalit. Din soluția caldă, după răcire, se separă clorura de potasiu. Soluția mamă se evaporă și se răcește; în felul acesta se separă carnalitul solid artificial $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, din care ulterior se separă clorura de potasiu, ca și la prelucrarea carnalitului natural. Soluția rămasă se numește soluția finală: ea conține o cantitate mare de clorură de magneziu. Procedeul dizolvării complete a obținut o largă răspîndire în alte țări.

La procedeul combinat, cu dizolvare incompletă, carnalitul se prelucrează cu soluția care conține o cantitate mică de clorură de magneziu (100—110 g/l), însă o cantitate mare de clorură de potasiu. Datorită acestui fapt, toată clorura de magneziu și numai o parte din clorura de potasiu trece în soluție, separîndu-se „sarea de potasiu" cu un conținut în KCl pînă la 40%. Soluția mamă se răcește, pentru separarea unei cantități suplimentare de clorură de potasiu, iar soluția rămasă se utilizează pentru dizolvarea porțiunilor noi de carnalit. Acest procedeu se aplică, de asemenea, în industrie.

Utilizarea complexă a carnalitului. Datorită complexității prelucrării carnalitului, prețul de cost al clorurii de potasiu obținute din carnalit este mai mare decît al celei obținute din silvinit. Din această cauză, prelucrarea carnalitului este mai rațională și mai economică la utilizarea complexă a componenților carnalitului, adică, atunci cînd, o dată cu clorura de potasiu, se obțin și săruri de magneziu sau magneziu metalic, brom și alte produse valoroase.

Pentru a avea o imagine asupra diversității produselor care se pot obține prin prelucrarea carnalitului și căile pentru combinarea lui cu alte producții, în fig. 194 se redă una din schemele posibile de utilizare complexă a carnalitului.

În această fabricație are mare importanță utilizarea clorurii de magneziu, care, timp de mulți ani, a fost considerată ca un deșeu împovărător și care nici astăzi nu se utilizează complet. În medie, pentru 100 t de carnalit prelucrat se obțin circa 50 m^3 de soluție finală. În urma scurgerii soluțiilor în ape curgătoare, acestea sînt impurificate cu clor și cu magneziu, ceea ce, în unele cazuri (pentru rîurile mici), poate duce la depășirea normelor fixate pentru conținutul în clor și pentru duritatea apei.

S-au propus multe procedee de utilizare a clorurii de magneziu și a produselor rezultate prin prelucrarea ei, totuși, domeniile de întrebuințare a compușilor magneziului nu

corespund, pînă în prezent, cantității de deșeuri din industria sărurilor de potasiu. Din această cauză, problema este încă incomplet rezolvată.

In prezent, clorura de magneziu se întrebuințează ca materie primă pentru obținerea electrolitică a magneziului metalic și a clorului. Prin descompunerea clorurii de magneziu cu vapori de apă se obțin oxid de magneziu și acid clorhidric. Pornind de la $MgCl_2$ se fabrică, de asemenea, carbonat de magneziu, cimenturi magneziene (conținînd $MgCl_2$ și MgO) utilizate la obținerea pietrelor artificiale de moară, a materialelor de construcție (xilolit și fibrolit) etc. Clorura de magneziu se întrebuințează ca material de apretat în industria textilă, la ignifugarea lemnului, la stropirea străzilor, ca agent de uscare etc. O importanță deosebită are fabricarea magneziului metalic și a aliajelor sale (în special a aliajelor cu aluminiu).

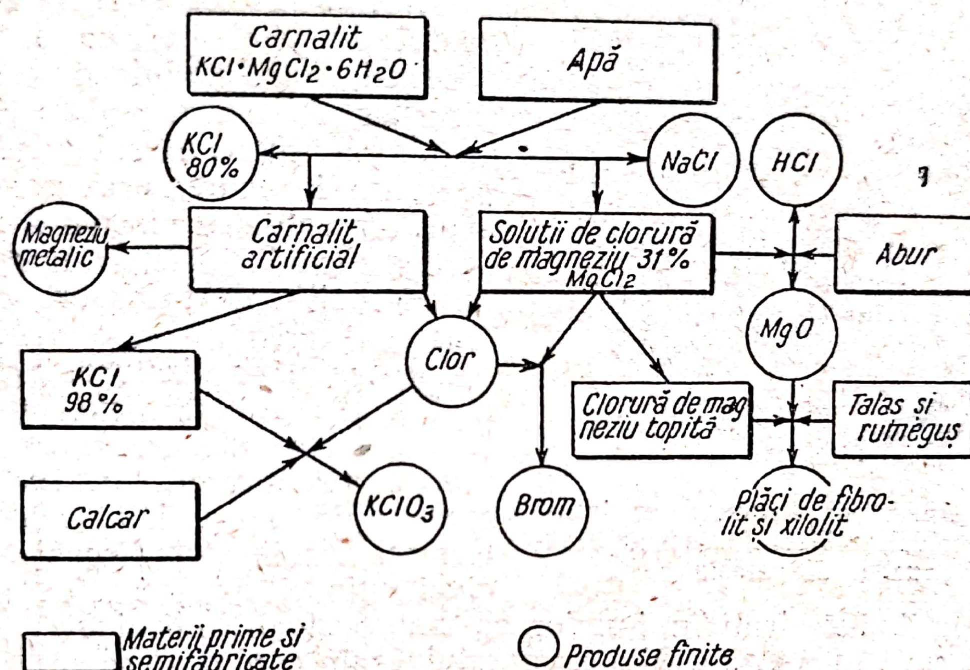


Fig. 194. Exemplu de utilizare complexă a carnalitului într-un combinat de săruri de potasiu

Problema utilizării soluțiilor de magneziu devenise, într-un timp, atît de acută în industria germană de potasiu, încît a apărut un proiect în legătură cu scurgerea leșiilor reziduale în Marea Nordului, printr-un canal special; lucrările costisitoare și dificultățile tehnice nu au permis realizarea acestui plan.

Aparatura pentru obținerea sărurilor de potasiu

Majoritatea aparatelor întrebuințate la prelucrarea sărurilor de potasiu sînt aparate tip de dizolvare, de încălzire, răcire, evaporare și de purificare (limpezire) a soluțiilor, cum și pentru separarea fazelor solide de fazele lichide prin decantare, filtrare, centrifugare și uscare a sărurilor.

In industria sărurilor de potasiu se acordă o deosebită atenție aparaturii de *dizolvare*. Această aparatură poate fi împărțită în următoarele grupe:

1. Diferite vase, înzestrate cu agitatoare mecanice (orizontale și verticale, cu palete, cu transportor elicoidal etc.).
2. Aparate în care agitarea maselor de reacție are loc cu ajutorul solventului în circulație.
3. Aparate în care agitarea maselor de reacție se produce cu ajutorul aerului comprimat (pompe mamut).

Aparatele din fiecare grupă, în special aparatele de dizolvare cu agitatoare mecanice, sînt de diferite tipuri.

Aparatura de dizolvare trebuie să asigure nu numai agitarea intensă, ci şi circulaţia continuă a fazei solide, în majoritatea cazurilor în contracurent faţă de circulaţia solventului. Din această cauză, în industria modernă a sărurilor de potasiu se utilizează pe scară largă aparate de dizolvare cu transportor elicoidal de diferite sisteme.

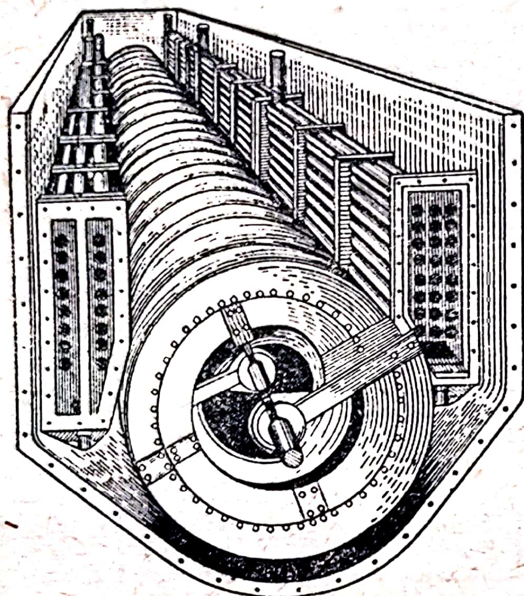


Fig. 195. Aparat de dizolvare, cu transportor elicoidal, utilizat în industria sărurilor de potasiu

În fig. 195 este reprezentat un aparat de dizolvare, cu transportor elicoidal, întrebuinţat în industria sărurilor de potasiu; de o parte şi de alta a transportorului se găsesc ţevile de încălzire, prin care circulă abur. Aparatul de dizolvare cu transportor elicoidal este, concomitent, şi un dispozitiv de transport, care deplasează sarea într-o anumită direcţie. Aparatul de dizolvare reprezentat în fig. 196 este împărţit într-o serie de compartimente. Aparatul de dizolvare reprezentat în fig. 197 este un cazan cilindric cu fund conic, în interiorul căruia sînt dispuşi, periferic, cinci cilindri rotativi mici, cu pereţi cu perforaţii, înzestraţi în interior cu transportoare elicoidale. Reziduul insolubil cade în partea conică a aparatului, din care se descarcă continuu, cu ajutorul unui transportor elicoidal înclinat.

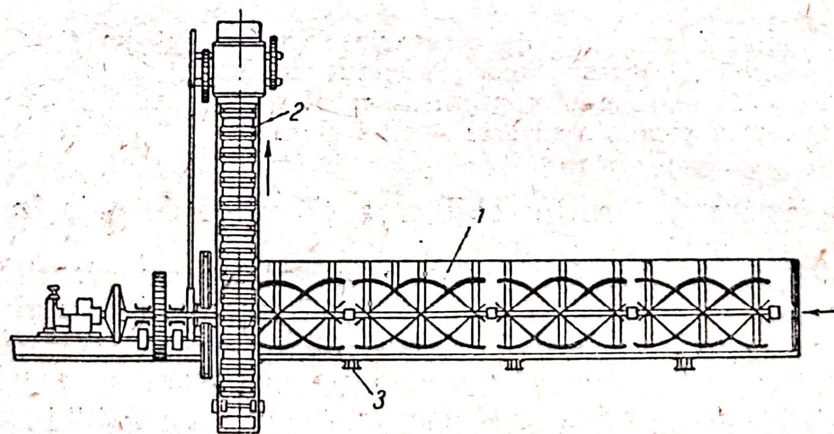


Fig. 196. Aparat de dizolvare pentru săruri, cu transportor elicoidal, împărţit în compartimente:
1 — transportor elicoidal; *2* — elevator cu cupe; *3* — guri de curăţire

Dimensiunile aparatelor moderne de dizolvare sînt foarte mari. Astfel, aparatul de dizolvare, cu transportor elicoidal, întrebuinţat într-una din fabricile sovietice de săruri de potasiu, are lungimea de circa 20 m şi diametrul de circa 4 m. Pentru alimentarea aparatului sînt necesare pînă la 14—15 vagoane de silvinit în timp de o oră.

Aparatul în care agitarea maselor de reacție se face cu ajutorul aerului, așa-numitul aparat mamut de dizolvare, este reprezentat în fig. 198. Sarea care urmează să fie dizolvată intră în vase cilindrice înalte *1*, legate în serie cu ajutorul țevilor *2* în care, pe la partea inferioară, se introduce aer comprimat. Trecerea soluției dintr-un vas în altul, cum și îndepărtarea soluției și a reziduului, se face prin ejecție.

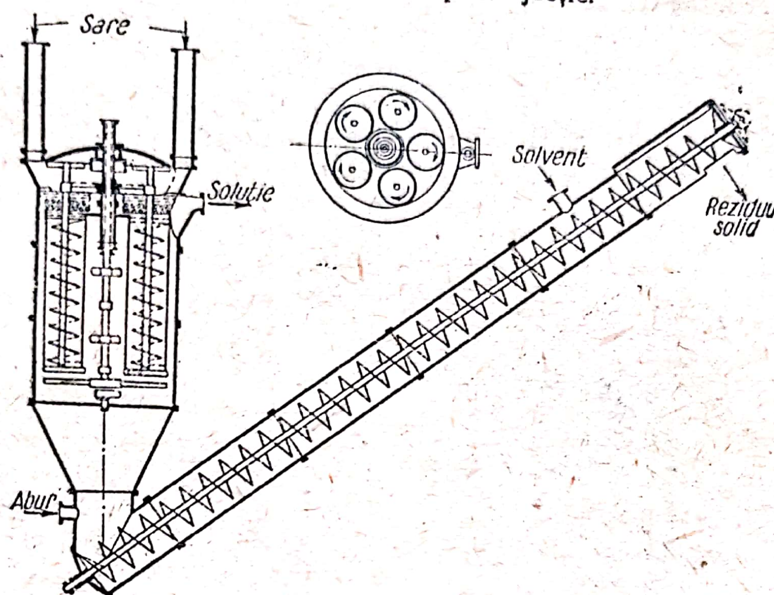


Fig. 197. Aparat de dizolvare pentru săruri, cu cazan și cu agitator cu transportor elicoidal

În industria sărurilor de potasiu *evaporarea* soluțiilor de săruri, la fel ca și *răcirea,* se realizează în aparate cu vid, alcătuite din mai multe corpuri (aparate cu efect multiplu). Unul din aceste aparate este reprezentat în fig. 199.

Transmiterea căldurii în acest tip de aparat se face în felul următor. Lichidul care urmează să fie încălzit (de obicei soluție alcalină pentru dizolvarea sării) circulă printr-o serie de condensatoare tubulare *1, 2* și *3,* legate în serie și instalate în partea superioară a corpului aparatului cu vid. Corpul cu vid *4* este compus dintr-un cazan vertical, în care, din colectorul *7,* printr-o țeavă, datorită subpresiunii, soluția ce urmează să fie răcită este aspirată și pulverizată. În felul acesta, are loc evaporarea parțială a apei, datorită cărui fapt soluția se răcește. Soluția, răcită la o anumită temperatură în corpul *4,* este aspirată prin țeavă în corpul cu vid *5,* unde este pulverizată din nou, se răcește și trece printr-o țeavă în corpul cu vid *6.* Vidul este mai înaintat, dintr-un corp în altul. Soluția răcită, împreună cu cristalele, trece apoi în aparatele de răcire finală, sau direct în colector, unde sărurile se separă din soluție.

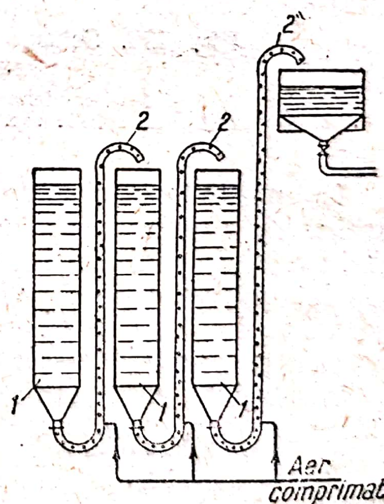


Fig. 198. Aparate de dizolvare cu agitarea lichidului cu ajutorul aerului comprimat (aparat mamut, de dizolvare):
1 — vase cilindrice; *2* — țevi pentru introducerea aerului comprimat

Pentru răcirea soluțiilor și cristalizarea sărurilor se utilizează, de asemenea, pulverizarea soluțiilor prin duze. Schema unui aparat de acest fel este reprezentată în fig. 200. Soluția este pulverizată cu ajutorul duzei *3* în direcție verticală și cade apoi pe capacul înclinat rotativ *4,* de unde se scurge în pîlnia *5* și în cada *6.*

Uneori, pulverizarea se face în turnuri mari de lemn, de tipul turnuri-

lor pentru răcirea apei. Turnul este gol în interior, fiind compus dintr-o construcție cu dimensiunile 20×20×22 m. Partea inferioară a turnului servește drept colector-cristalizator pentru soluția salină, care, cu ajutorul duzelor, se pulverizează în partea superioară a turnului și se răcește cu aer (v. fig. 192).

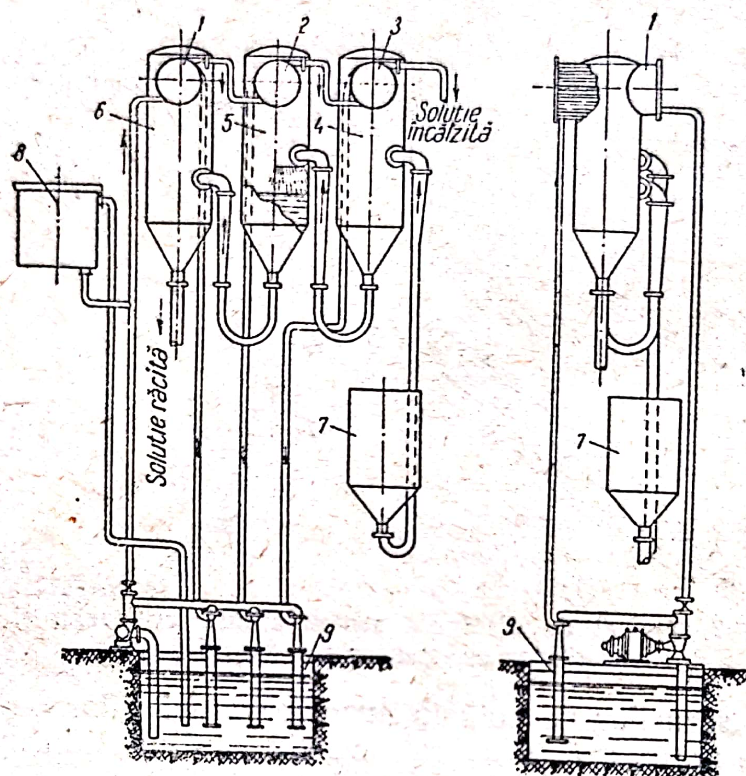


Fig. 199. Schema răcitorului cu vid, alcătuit din trei corpuri, cu condensatoare de suprafață:

1, 2 și *3* — condensatoare tubulare; *4, 5* și *6* — corpuri cu vid; *7* — colector de soluție răcită; *8* — colector de soluție încălzită; *9* — vas barometric

În aparatele în care se execută pulverizarea soluțiilor (turnuri de răcire, bazine de pulverizare) se obțin cristale mici, iar în aparatele cu vid se obțin cristale mai mari. Din această cauză, în uzinele noi se instalează în special cristalizoare cu vid, alcătuite din mai multe corpuri, care funcționează mai intens și au dimensiuni mult mai mici.

Pentru *încălzirea* soluțiilor de săruri de potasiu, de cele mai multe ori se întrebuințează abur mort, trecut prin țevi, prin serpentine sau prin mantalele vaselor, cu alte cuvinte, încălzirea se efectuează prin pereți.

Pentru *decantarea, limpezirea* și *concentrarea* soluțiilor, cum și pentru spălarea produselor separate, se întrebuințează adeseori căzi cilindrice de diametru mare (de la 8 pînă la 60 m), împărțite uneori în două părți: superioară și inferioară (fig. 201). În centrul căzii este montat un agitator cu palete, care se rotește lent.

Soluția care urmează să fie limpezită se introduce în aparat prin jgheabul *1;* substanțele nedizolvate (nămolul îngroșat) se evacuează, cu ajutorul unei pompe speciale, din camera inferioară prin țeava *2,* iar din camera superioară — prin țeava *3;* prin țeava de preaplin *7,* suspensia poate fi trecută în camera inferioară. Soluția limpezită se evacuează din camera superioară prin țeava de preaplin *4,* iar din cea inferioară — prin țeava

de preaplin 5. Prin țeava 6, soluțiile din camera superioară și din cea inferioară pot fi evacuate împreună.

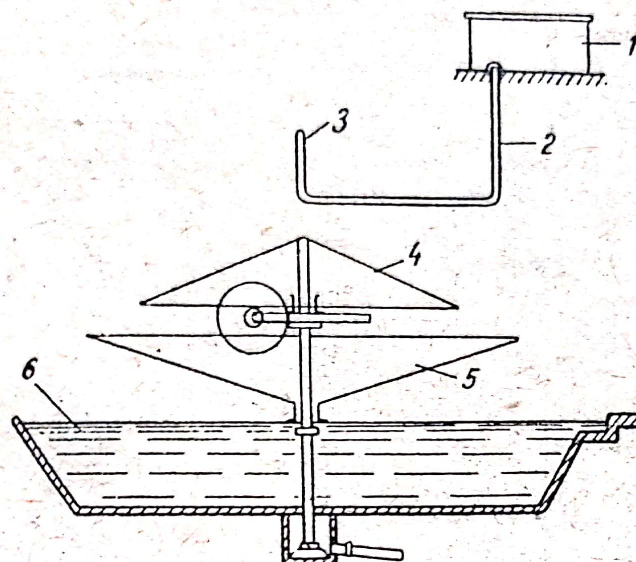


Fig. 200. Aparat pentru răcirea soluției de săruri cu ajutorul pulverizării prin duze:
1 — rezervor de soluție răcită; 2 — țeavă; 3 — duză; 4 — capac înclinat; 5 — pîlnie; 6 — cadă

Capacitatea de producție a acestui concentrator depinde de suprafața lui; ea nu depinde de adîncimea căzii. Suprafața se calculează cu formula:

$$S=\frac{R_1-R_2}{24\, v \cdot \gamma}$$

în care:

S este suprafața pentru 1 t de substanță solidă uscată în 24 h, în m²;
R_1 — L : S în suspensia inițială care urmează să fie concentrată;
R_2 — L : S în reziduul concentrat;
v — viteza de depunere a particulelor solide, în m/h;
γ — greutatea specifică a fazei lichide a suspensiei.

Ca decantoare pot fi utilizate și căzi obișnuite, înzestrate cu racleți care se mișcă încet pe fund, sau aparate speciale, în care particulele solide cad la fund într-un curent de lichid care încetinește căderea lor (fig. 202). In partea superioară, cilindrică, a aparatului, este suspendată o pîlnie conică, montată cu gura în jos. Datorită acestei montări, viteza soluției, care intră în pîlnie pe sus, scade, iar particulele mai grele se depun pe fundul aparatului; soluția limpezită se ridică în sus și de aici se scurge într-o țeavă.

Pentru *filtrarea* sărurilor se întrebuințează pe scară largă filtre rotative cu vid, cu funcționare continuă, avînd suprafața de filtrare la exterior *) (fig. 203, 204, 205) și un alt tip, filtre rotative cu vid, cu discuri. În filtrele cu vid (fig. 206), suprafața filtrantă este formată din suprafețele discurilor goale, în interiorul cărora se creează vid.

Pentru sărurile constînd din cristale mai mari, se întrebuințează, de asemenea, filtre cu vid orizontale, celulare, așa-numitele filtre plane (fig. 207, 208).

*) Filtrele cu suprafața de filtrare la interior sînt mult mai puțin răspîndite.

În prezent se întrebuințează, de asemenea, așa-numitele filtre cu vid, cu bandă (fig. 209). În ele, filtrarea se realizează pe o bandă orizontală cu margini, avînd la mijloc orificii longitudinale; banda se rotește pe două

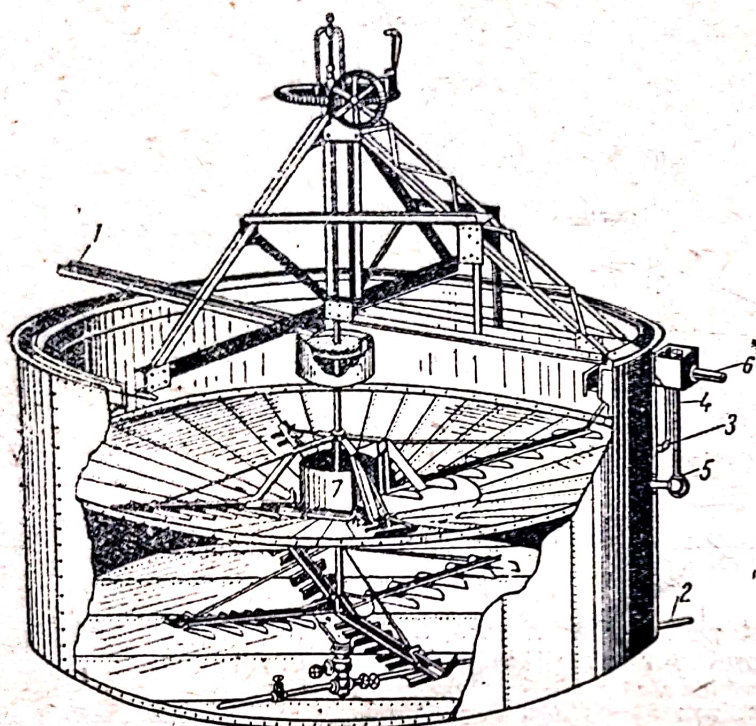


Fig. 201. Decantor-concentrator împărțit orizontal în două camere:
1 — jgheab; *2* și *3* — țevi; *4, 5* și *6* — țevi de preaplin; *7* — evacuarea nămolului

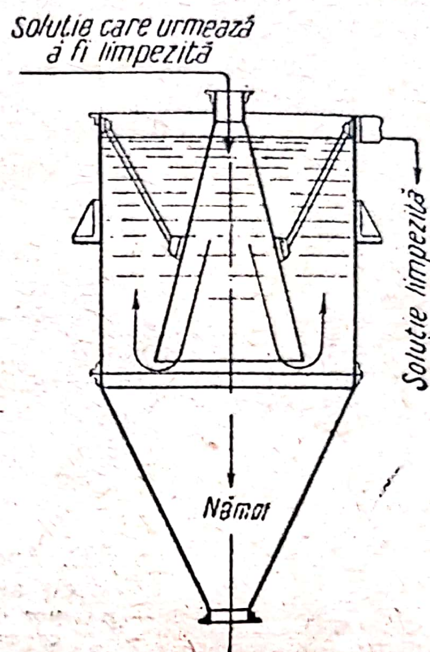


Fig. 202. Decantor

role, ca la transportorul cu bandă; deasupra benzii se întinde pînza filtrantă. Masa orizontală pe care se mișcă banda are cîteva orificii legate la pompa de vid, astfel că sub bandă se creează o presiune scăzută.

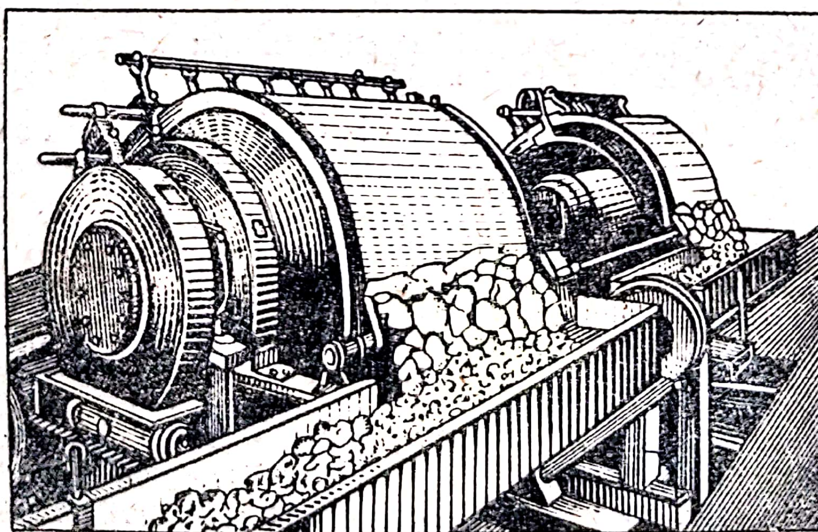


Fig. 203. Filtru rotativ (celular) cu vid, întrebuințat în fabricile de săruri de potasiu (vedere exterioară)

În industria sărurilor de potasiu se întrebuințează, de asemenea, diferite tipuri de centrifugi, cu ax vertical sau orizontal, automate sau semiauto-

mate, unele din ele cu funcţionare continuă (fig. 210). După centrifugare, se obţine o sare mai puţin umedă decît la filtrele cu vid (în cazul clorurii de potasiu, o umiditate de 3—8%, în loc de 14—16%).

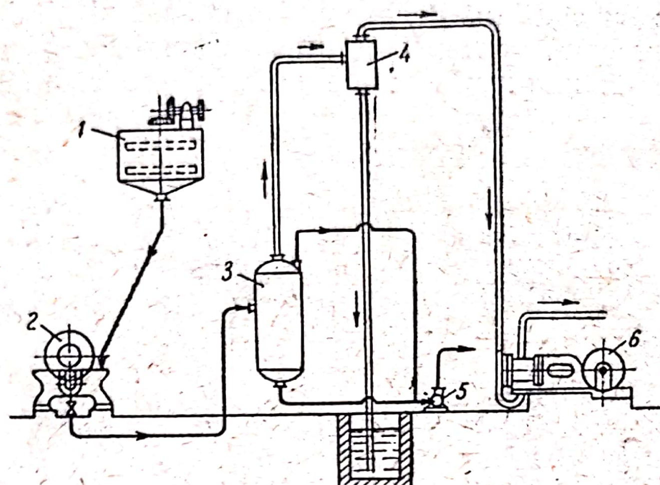


Fig. 204. Schema instalaţiei unui filtru cu vid:
1 — rezervor; 2 — filtru cu vid; 3 — vas tampon; 4 — separator de apă; 5 — pompă centrifugă pentru evacuarea lichidului din vasul tampon; 6 — pompă de vid

Pentru *uscarea* sărurilor se întrebuinţează uscătoare cilindrice, încălzite în interior cu gaze de ardere fierbinţi. Pentru separarea prafului rezultat

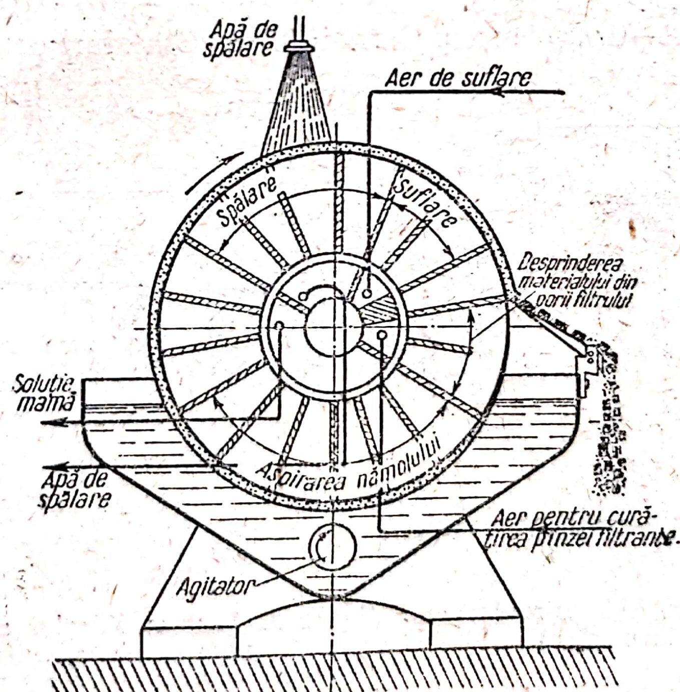


Fig. 205. Schema funcţionării filtrului rotativ cu vid

în uscătoare se întrebuinţează cicloane centrifuge iar, uneori, şi filtre electrice.

3. SEPARAREA BROMULUI ȘI A IODULUI DIN SOLUȚIILE DE SĂRURI

Obținerea bromului

Materii prime cu conținut de brom. Carnalitul și silvinitul din majoritatea zăcămintelor conțin brom care înlocuiește izomorf o parte din clor, formînd bromură de magneziu și de potasiu (de exemplu, bromcarnalit

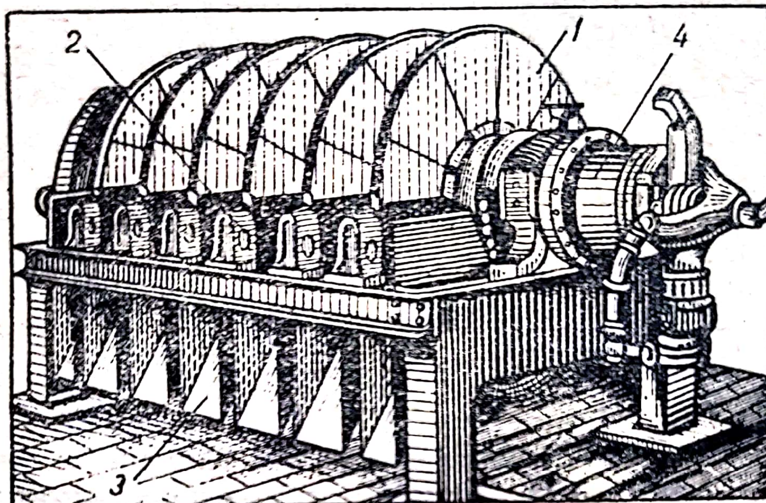


Fig. 206. Filtru rotativ cu vid, cu discuri, cu funcționare continuă (vedere exterioară):

1 — suprafața de filtrare; 2 — cuțit care înlătură nămolul de pe filtru; 3 — golirea nămolului; 4 — cap de distribuție

$KBr \cdot MgBr_2 \cdot 6H_2O$). Carnalitul din Solikamsk conține 0,02—0,3% brom, iar silvinitul 0,02—0,05% brom. Carnalitul din Stassfurt conține 0,15—0,2% brom.

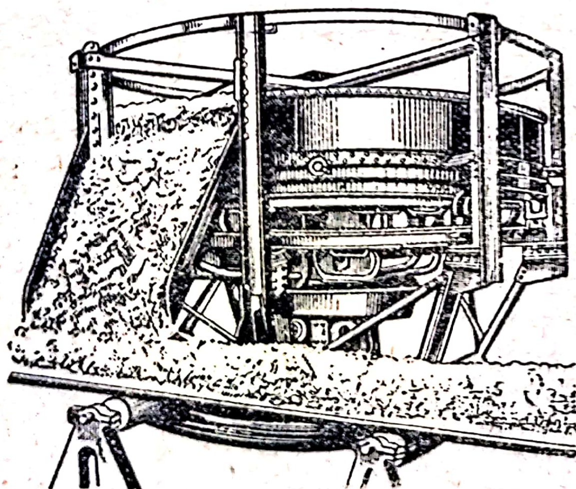


Fig. 207. Filtru cu vid, orizontal, celular (filtru plan)

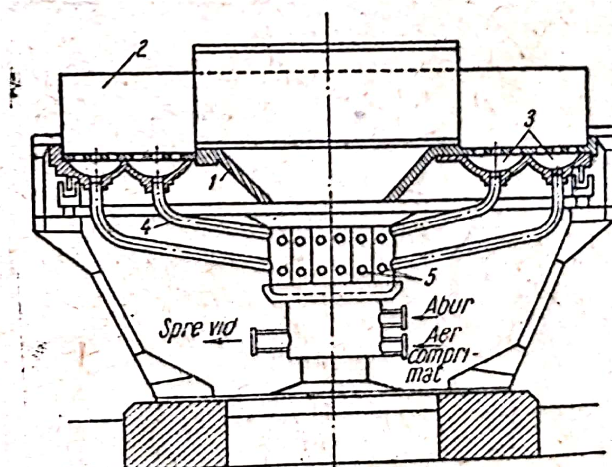


Fig. 208. Schema filtrului cu vid, cu funcționare continuă (filtru plan).

1 — corp rotativ; 2 — bordură fixă (talerul filtrului); 3 — camere de filtrare; 4 — țevi pentru aspirarea soluției și a aerului; 5 — compartimentele capului de distribuție

Apa de mare conține 0,001—0,007% brom. În apa golfurilor marine (soluții saline, concentrate în condiții naturale), conținutul în brom este și mai mare.

Bromul se găsește și în apele multor lacuri sărate. Afară de aceasta, ca sursă de brom se utilizează apele de sondă ale zăcămintelor petrolifere, în care ape conținutul variază de la cîteva g/m³ pînă la 1 500 g/m³. In apele de sondă, alături de brom se găsește și iod, iar cîteodată și bor, sodiu, calciu și alte elemente. Apele de sondă devin, treptat, o materie primă prețioasă pentru extragerea complexă a elementelor indicate mai sus.

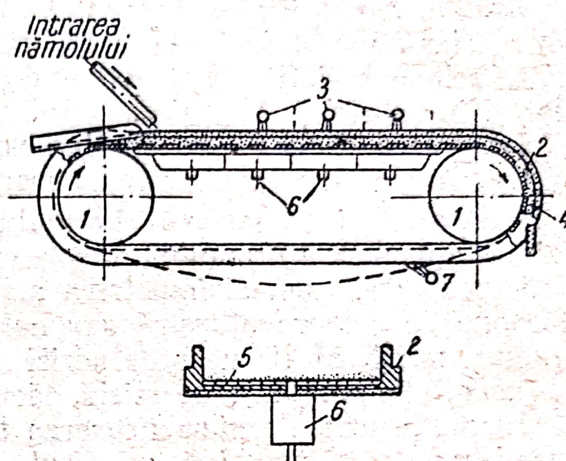


Fig. 209. Filtru cu vid, cu bandă: 1 — role; 2 — bandă de cauciuc; 3 — intrarea apei de spălare; 4 — placă; 5 — țesătură filtrantă; 6 — vase de vid; 7 — spălarea țesăturii

Datorită faptului că în majoritatea surselor naturale concentrația în brom este foarte mică, tehnologia separării bromului prezintă o serie de particularități, caracteristice pentru procesele de extragere a substanțelor valoroase din soluții cu concentrație redusă.

Ca materie primă pentru obținerea bromului se întrebuințează, de cele mai multe ori, soluțiile mamă de la prelucrarea carnalitului, iar uneori și cele de la prelucrarea silvinitului, apele de sondă ale zăcămintelor petrolifere și soluțiile saline ale lacurilor sau mărilor.

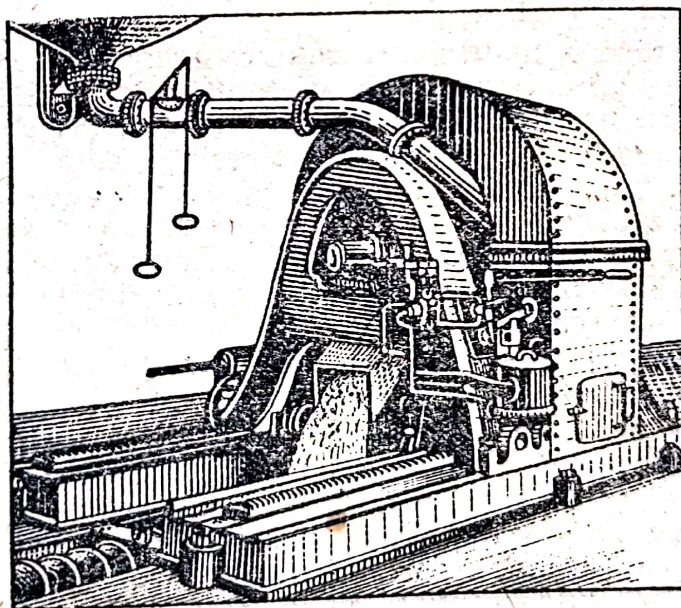


Fig. 210. Centrifugă automată cu ax orizontal, cu funcționare semicontinuă

Intrebuințarea și proprietățile bromului. La începutul secolului al XX-lea, bromul și compușii lui se întrebuințau în cantități relativ reduse, în special în industria chimico-farmaceutică (de exemplu, bromură de sodiu sau de potasiu, xeroform etc.), în fotografie (bromură de argint, bromură de amoniu), la fabricarea unor coloranți organici (eozină, safranină etc.).

Incepînd din anul 1920, fabricarea bromului ia un avînt considerabil, datorită întrebuințării compușilor organici ai bromului (bromura de etil, dibrom-etanul) la sinteza substanțelor antidetonante adăugate carburanților (v. cap. VIII) și în industria cinematografică.

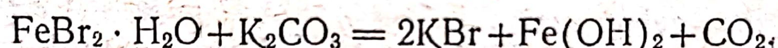
Greutatea specifică a bromului este 3,14 g/cm³; punctul de topire este —6 °C, iar punctul de fierbere 58,7 °C.

Diferitele calități de brom se deosebesc în special prin conținutul în clor și în substanțe organice.

Inspirarea de aer care conține vapori de brom în cantitate mai mare decît 0,02%' provoacă sufocare, spasme și îmbolnăvirea căilor respiratorii.

Păstrarea și transportul bromului necesită măsuri speciale. Datorită volatilității mari a bromului, vasele cu brom se protejează împotriva încălzirii prea mari, cum și împotriva acțiunii luminii; bromul se păstrează în flacoane de culoare albastră sau cafenie. Incăperile în care se păstrează bromul trebuie să fie ușor de aerisit și ignifuge. Pentru transport, bromul se încarcă în ambalaje de sticlă, lăcuite și înfășurate în hîrtie pergament.

In multe uzine, pentru ușurarea transportului și pentru păstrarea bromului, acesta se combină cu fierul, trecînd vaporii de brom peste strujitură umedă de oțel. Bromura de fier $FeBr_2 \cdot H_2O$ astfel obținută poate fi transformată ușor în bromură de potasiu, în bromură de sodiu sau în alte săruri, de exemplu:



$$FeBr_2 \cdot H_2O + K_2CO_3 = 2KBr + Fe(OH)_2 + CO_2.$$

Separarea bromului. Din soluțiile de săruri, bromul se separă, de obicei, cu ajutorul clorului; distilarea bromului degajat din soluție se realizează cu ajutorul aburului sau al aerului.

Aparatul cel mai răspîndit pentru separarea bromului cu ajutorul clorului și pentru distilarea bromului cu ajutorul aburului este coloana Kubierșski și noile tipuri modificate ale acestei coloane. Această coloană permite să se separe vaporii sau lichidele care au greutăți moleculare diferite, în cazul dat, bromul, care este greu (greutatea moleculară a bromului este 159,8), de abur, care este ușor (greutatea moleculară a apei este 18). Coloana se stropește, de obicei, cu soluțiile mamă de la prelucrarea carnalitului sau a silvinitului, cu apa salină a mărilor sau lacurilor sau cu apele de sondă din zăcămintele petrolifere.

Coloana Kubierșski (fig. 211) este compusă dintr-un turn de granit, de andezit sau de alt material antiacid, împărțit în cîteva camere (în majoritatea cazurilor — în opt camere) cu ajutorul unor șicane. Pereții despărțitori sînt înzestrați cu cîte două orificii: printr-un orificiu trece un tub din material ceramic, care leagă două camere vecine; al doilea orificiu este acoperit cu un capac, care permite lichidului să se scurgă în jos, însă nu permite urcarea gazului, datorită formării unui sistem de închidere hidraulică. Fiecare cameră conține cîteva plăci-grătare, prin ale căror orificii lichidul se scurge sub formă de picături și în vine subțiri. In unele uzine, în locul plăcilor se întrebuințează umplutură din inele de material ceramic.

Clorul lichid, din rezervorul *2*, intră în evaporatorul *3* și, în stare gazoasă, este introdus în camera inferioară a coloanei *1*, de unde se ridică prin plăcile-grătare, stropite cu soluția care conține brom. Aburul intră în partea inferioară a coloanei și se urcă pe aceleași căi ca și clorul. Substi-

tuirea bromului se produce la temperatura de 110...115 °C. Soluția cu conținut de brom care intră în coloană se încălzește, în prealabil, la temperatura de 70...75 °C.

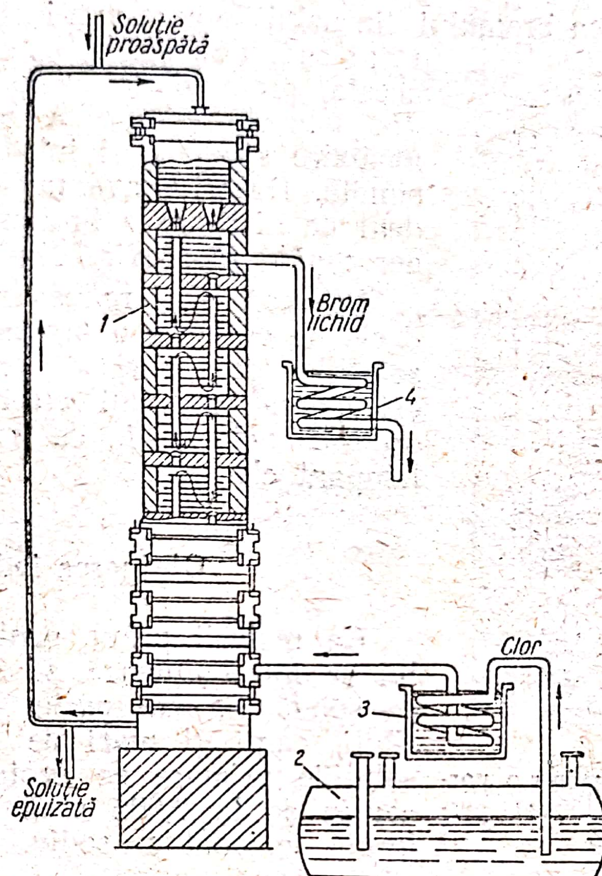


Fig. 211. Coloana Kubierșski pentru obținerea bromului:
1 — coloană; *2* — rezervor de clor lichid; *3* — evaporator de clor; *4* — răcitor

Vaporii grei de brom circulă prin coloană, în zig-zag, lăsîndu-se în jos, în cameră, printre tuburi și se ridică, împreună cu aburul prin tuburi. Împreună cu vaporii de brom se evacuează o cantitate foarte mică de abur. Vaporii de brom din coloană trec, împreună cu o oarecare cantitate de abur (vapori de apă), în răcitorul din material ceramic *4*, unde se condensează.

Dacă este necesar, bromul brut se purifică de clor. În acest scop, clorul se distilă și se trimete din nou în coloană. Purificarea mai bună a bromului se realizează prin tratarea lui cu acid sulfuric concentrat, urmată de spălarea cu apă a urmelor de acid sulfuric.

Randamentul de brom atinge 85—90%, raportat la cel teoretic, în funcție de materiile prime și de tipul coloanei care, în ultimul timp, a fost supusă la diferite perfecționări. Astfel, pentru mărirea gradului de utilizare a volumului de reacție al coloanei, s-a propus o modificare a aranjării tuburilor și a canalelor prin care trec gazele (fig. 212). Canalele se amenajează lîngă pereții coloanei, iar gazele se mișcă în zig-zag, deasupra rafturilor. Soluțiile care conțin brom, cum și clorul, circulă în curent paralel, ceea ce mărește timpul de contact al substanțelor care reacționează.

Coloana de construcţie modernă prelucrează 5 000 m^3 soluţie pe 1 m^2 de secţiune de coloană, în 24 h. Pentru 1 t de brom se consumă 0,58—0,6 t de clor.

Pentru distilarea bromului din soluţiile care conţin brom, în locul aburului se uitlizează suflarea cu aer. În cazul acesta, procesul de îndepărtare a bromului din soluţiile diluate se poate conduce fără încălzire specială şi într-o aparatură relativ simplă. Datorită avantajelor descrise, procedeul de distilare a bromului prin suflare cu aer capătă răspîndire din ce în ce mai mare.

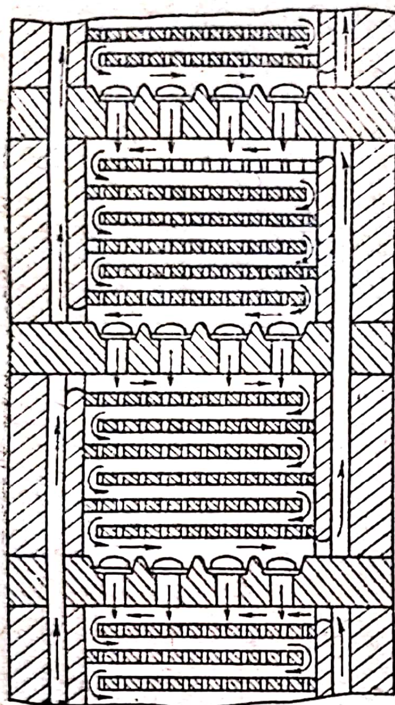


Fig. 212. Secţiune printr-o porţiune a coloanei de brom, perfecţionată

Pe scară mai redusă se utilizează procedeele de obţinere a bromului prin electroliza soluţiilor de săruri de brom, cum şi prin extragerea bromului cu ajutorul solvenţilor organici cloruraţi, de exemplu, cu petrol lampant clorurat.

Obţinerea iodului

Ca materii prime pentru obţinerea iodului se întrebuinţează pe scară largă apele de sondă şi, mai puţin, algele marine. În Chili, cantităţi mari de iod se extrag din soluţiile primare de azotat de sodiu, care conţin de la 0,006 pînă la 0,38%' iod sub formă de iodat de sodiu.

Pentru separarea iodului, care se găseşte în apele de sondă în cantităţi mult mai mici decît bromul, s-au elaborat metode speciale: adsorbţia iodului cu cărbune activ, cu amidon, cu silicagel, extragerea cu petrol lampant, cum şi cu argint (sub formă de iodură de argint, insolubilă). Cea mai mare răspîndire a obţinut-o procedeul de extragere a iodului, din soluţii diluate, prin adsorbţie cu cărbune activ. În acest scop, se amestecă pulbere de cărbune cu soluţia care conţine iod, sau se filtrează soluţia prin cărbune activ granulat. Iodul adsorbit de cărbune se extrage cu ajutorul hidroxizilor alcalini sau al reducătorilor, de exemplu sulfitul de sodiu. Din soluţiile concentrate obţinute în acest fel, iodul cristalizat se separă prin acţiunea oxidanţilor: a clorului, a bicromatului de sodiu sau a cloratului de potasiu. Purificarea iodului se efectuează prin sublimare.

Apele de sondă conţin, de obicei, maximum 50 mg iod la litru; cărbunele activ proaspăt poate adsorbi pînă la 40%' iod, iar soluţia, obţinută prin tratarea cu hidroxid sau cu sulfit de sodiu a cărbunelui care a adsorbit iod, conţine pînă la 4%' iod. Astfel, conţinutul în iod al soluţiei finale se măreşte de aproape 100 ori, în comparaţie cu soluţia iniţială.

Separarea iodului din apele de sondă se poate face concomitent cu extragerea bromului. La început se separă iodul şi apoi bromul. Datorită utilizării concomitente a acestor două procese, se realizează o economie foarte mare de acid sulfuric, necesitat pentru neutralizarea alcalinităţii apelor de sondă.

Extragerea iodului din algele marine este una din etapele procesului complex de întrebuințare a algelor pentru obținerea acidului alginic, a manitei și a altor substanțe.

Iodul și compușii lui se întrebuințează în special în industria chimico-farmaceutică și în industria fotografică și cinematografică, iar în ultimul timp — ca adaos în alimentație (pentru prevenirea îmbolnăvirii glandei tiroide etc.)

BIBLIOGRAFIE

1. *N. S. Kurnakov,* Culegere de opere alese, GONTI, Vol. II, 1939.
2. *M. E. Pozin,* Tehnologia sărurilor minerale, Editura Tehnică, 1953.
3. Prelucrarea tehnică a sărurilor de potasiu. Culegere sub redacția lui S. I. Volfkovici, GONTI, Lenhimsector, 1931.
4. *S. I. Volfkovici,* Fabricarea clorurii de potasiu, cu un articol introductiv de E. V. Brițke, Ed. științifică de chimie și tehnică, L, 1930.
5. *I. A. Andriukov, A. S. Leonțiciuk, I. V. Moracevski,* Extragerea și prelucrarea sărurilor de potasiu, Goshimizdat, 1943.
6. *M. M. Viktorov,* Calcule grafice în tehnologia sărurilor, Goshimizdat, 1948.
7. *A. G. Bergman, N. P. Lujnaia,* Bazele fizico-chimice ale studiului și utilizării zăcămintelor de săruri de tip clorură-sulfat, Ed. Acad. de Științe a U.R.S.S., 1951.

CAPITOLUL XV

PROCEDEE DE FABRICARE A SĂRURILOR PRIN SINTEZĂ FABRICAREA SĂRURILOR CARE CONȚIN AZOT

Procedeele de fabricare a sărurilor prin sinteză se bazează în special pe utilizarea reacțiilor de neutralizare și, într-un grad mai redus, a reacțiilor de oxidare, de reducere, etc. Un exemplu tipic de obținere prin sinteză a sărurilor este fabricarea sărurilor de amoniu și a azotaților. Tehnologia acestei grupe de săruri se deosebește în multe privințe de tehnologia sărurilor naturale, care cuprinde în special procese de separare și de purificare.

Fabricarea sărurilor care conțin azot este o ramură industrială relativ tînără *), în care se întrebuințează pe scară largă substanțe gazoase (amoniac, oxizi de azot, bioxid de carbon), procese eterogene (G-L; G-S; (G-L-S), reacții la presiune, în vid etc.

Sărurile care conțin azot se întrebuințează pe scară largă ca îngrășăminte, cum și la fabricarea substanțelor explozive și în pirotehnie. Săruri ca azotatul de amoniu, sulfatul de amoniu și fosfații de amoniu, azotatul de sodiu și azotatul de calciu, cianamida de calciu, carbamida etc., se fabrică în cantități mari.

1. FABRICAREA AZOTATULUI DE AMONIU

Domeniul de întrebuințare. Azotatul de amoniu NH_4NO_3 este un îngrășămînt foarte eficace, conținînd un procent mare de azot. El conține 35% azot **), jumătate sub formă de azotat și jumătate sub formă de amoniac. Datorită conținutului mare în azot, transportul azotatului de amoniu la distanțe mari este mult mai convenabil decît al altor îngrășăminte cu azot.

Azotul care intră în compoziția îngrășămintelor sub formă de azotat acționează mai repede decît azotatul amoniacal, el este eficace, în special, în perioada de creștere a plantelor. Azotul amoniacal acționează mai încet și are eficacitate într-un interval de timp mai îndelungat. Prezența ambelor forme de azot în azotatul de amoniu face ca acest îngrășămînt să fie multilateral, aplicabil majorității solurilor și culturilor agricole. Deoarece plantele asimilează, cu timpul, tot azotul sub formă de azotat sau de amoniac din azotatul de amoniu, iar în sol nu rămîn nici un fel de impurități,

*) Fabricarea sărurilor care conțin azot a început să se dezvolte pe scară largă după realizarea industrială a sintezei amoniacului, adică acum 30—40 ani.

**) Alte îngrășăminte cu azot conțin mai puțin azot; de exemplu, azotatul de calciu conține 17,1% azot, azotatul de sodiu —16,4%, azotatul de potasiu —13,8%, sulfatul de amoniu —21,2%, clorura de amoniu —26,1%.

azotatul de amoniu este, din punct de vedere agrochimic, unul din îngrășămintele cele mai valoroase.

Uniunea Sovietică a fost prima țară care a început să întrebuințeze pe scară largă, în agricultură, azotatul de amoniu pur. În ultimii ani, au început să meargă pe această cale o serie de alte țări (S.U.A. etc.). Azotatul de amoniu se poate amesteca și topi cu alte îngrășăminte neutre, cu fosfor, cu potasiu etc., obținîndu-se în acest fel îngrășăminte mixte și complexe.

În cantități mari, azotatul de amoniu se întrebuințează la fabricarea explozivilor: amonit, amonal etc. Azotatul de amoniu pur, deși în anumite condiții are proprietăți explozive, este, relativ, puțin sensibil la amorsare. Din această cauză, pentru încărcarea obuzelor de artilerie, azotatul de amoniu este amestecat cu diferite substanțe combustibile, atît explozive, cît și neexplozive; aceste amestecuri se numesc *amonite*. Sînt foarte răspîndite amestecurile de azotat de amoniu cu trinitro-toluen (trotil), cu nitro-naftaline, cu nitro-xilen etc. Majoritatea amonitelor sînt puțin brizante *). Pentru mărirea brizanței, în compoziția unor amestecuri explozive, în afară de substanțele organice, se introduce aluminiu în pulbere, care, arzînd pe seama oxigenului din azotat, dezvoltă o temperatură foarte înaltă. Aceste amestecuri explozive se numesc *amonale*.

Azotatul de amoniu în amestec cu alte substanțe explozive și combustibile (dintre care cărbunele de lemn, rășinile etc.) se utilizează pe scară largă în minerit — pentru pușcarea (explodarea) rocilor; în agricultură — pentru scoaterea buturugilor, în construcții — pentru dărîmarea clădirilor vechi, pentru pregătirea gropilor de fundație etc. Afară de aceasta, azotatul de amoniu se întrebuințează în cantități mici în frigotehnică și în medicină.

Proprietățile azotatului de amoniu. În funcție de temperatura și de presiunea la care cristalizează azotatul de amoniu, acesta poate să existe în cinci stări cristaline, care se deosebesc, de asemenea, și prin greutatea lor specifică. La temperaturi sub —16 °C, azotatul de amoniu cristalizează în sistemul tetragonal; la temperaturi peste —16 °C, el trece în sistemul α-rombic; la temperatura de +32,1 °C trece în sistemul β-romboedric; la temperatura de 84,2 °C trece în sistemul α-romboedric, iar la temperatura de 125 °C trece în sistemul cubic. Cele mai stabile, avînd o greutate specifică maximă (1,725 g/cm^3) și o capacitate minimă de aglomerare în bulgări, sînt cristalele de formă α-rombică, obținute la temperaturi sub +32,1 °C.

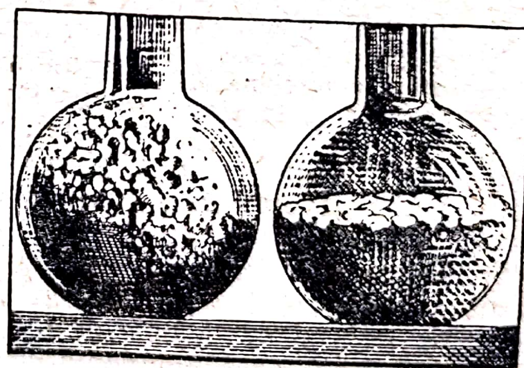


Fig. 213. Creșterea în volum a azotatului de amoniu, la variația temperaturii

La variații ale temperaturii și umidității aerului, azotatul de amoniu, uscîndu-se și umezindu-se, recristalizează, trecînd dintr-un sistem cristalin în altul, putîndu-și mări volumul aproape de două ori (fig. 213).

*) Brizanța se caracterizează prin acțiunea de distrugere a substanțelor explozive și se determină prin produsul a trei mărimi: densitatea de încărcare, energia specifică și viteza de detonație.

Punctul de topire al azotatului de amoniu pur și uscat este de +169,9 °C; în prezența umidității, aceasta temperatură scade corespunzător. La 170 ... 175 °C, azotatul de amoniu începe să se descompună în amoniac și în acid azotic.

Solubilitatea azotatului de amoniu în apă este foarte mare și crește mult o dată cu ridicarea temperaturii: la 100 °C, solubilitatea atinge 91%. Azotatul de amoniu este ușor solubil în amoniac lichid, în alcool metilic, în acetonă.

Soluțiile de azotat de amoniu în amoniac se numesc amoniacați *). Avînd o presiune de vapori mult mai scăzută decît amoniacul lichid, amoniacații se păstrează mai bine și se transportă mai ușor. In unele cazuri, aceștia se întrebuințează, ca semiproduse, la fabricarea îngrășămintelor complexe.

Dizolvarea azotatului de amoniu în apă este însoțită de absorbția unei cantități mari de căldură; de exemplu, la dizolvarea a 6 g de azotat de amoniu în 10 g de apă, temperatura soluției scade la —27 °C.

Punctul de fierbere al soluțiilor apoase de azotat de amoniu se ridică mult, o dată cu mărirea concentrației soluțiilor (fig. 214).

Azotatul de amoniu este foarte higroscopic, adică are proprietatea de a absorbi umiditatea din aer **), transformîndu-se într-o soluție; din această cauză, el trebuie păstrat în ambalaj impermeabil la umiditate, și, pe cît posibil, într-un loc uscat.

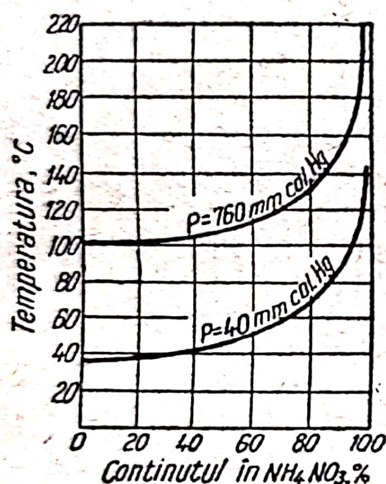
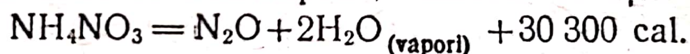


Fig. 214. Punctul de fierbere al soluțiilor de azotat de amoniu, la presiune atmosferică și în vid

Azotatul de amoniu este un oxidant puternic pentru o serie de substanțe. De exemplu, fosforul arde foarte intens în azotat de amoniu topit; cu azotitul de sodiu topit, azotatul de amoniu reacționează aproape exploziv.

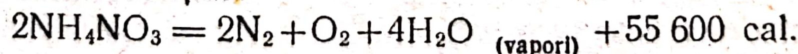
Prin încălzire peste 180 °C, azotatul de amoniu solid se descompune, conform ecuației



$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O_{\text{(vapori)}} + 30\,300 \text{ cal.}$$

La temperaturi peste 240 °C, descompunerea decurge violent și, în anumite condiții, chiar cu explozie. Azotatul de amoniu uscat explodează numai în cazul unei amorsări puternice (în urma acțiunii încărcăturii de explozie sau a capsei); explozia are loc și cînd descompunerea completă decurge într-un înveliș rezistent, sau într-un amestec cu substanțe care măresc acțiunea termică și, o dată cu aceasta, și presiunea gazelor de deasupra azotatului de amoniu. In cazul unei umidități de peste 3%, azotatul de amoniu în stare pură nu explodează. O influență puternică asupra descompunerii au impuritățile de natură organică, de exemplu rumegușul de lemn, cărbunele de lemn, praful organic, cum și particulele de oțel, de cupru, de sulf etc.

La explozie, descompunerea decurge în special pînă la formarea de azot elementar, conform ecuației



$$2NH_4NO_3 = 2N_2 + O_2 + 4H_2O_{\text{(vapori)}} + 55\,600 \text{ cal.}$$

Presiunea gazelor, care se dezvoltă în acest caz în decurs de $0{,}5 \cdot 10^{-5}$s, reprezintă circa 2 t/cm² (în aceleași condiții, trotilul dezvoltă o presiune

---

*) Amoniacați se numesc și soluțiile amoniacale de carbamidă, de azotat de calciu și de alte săruri. Se cunosc compușii de tipul $2NH_4NO_3 \cdot 3NH_3$, $NH_4NO_3 \cdot 3NH_3$ etc.

**) Bineînțeles, cu condiția ca presiunea vaporilor de apă din aer să fie mai înaltă decît presiunea vaporilor deasupra soluției saturate de NH_4NO_3.

de 8,5 t/cm²). În timpul descompunerii azotatului de amoniu, o dată cu N_2 și cu N_2O, se pot separa și N_2O_3, N_2O_4 și HNO_3.

Respectînd anumite condiții de păstrare, de ambalare și de transport, azotatul de amoniu nu prezintă pericol de explozie. Nerespectarea acestor condiții, în special contactul direct cu alte substanțe explozive, poate duce la explozii puternice.

În anul 1921 s-a produs o explozie puternică a unui amestec de azotat de amoniu și sulfat de amoniu, într-un vagon aflat în depozitul uzinei germane din Oppau, explozie care a distrus sute de clădiri și a provocat peste 1 000 victime omenești. Se presupune că explozia s-a produs datorită detonației și prezenței în vagon a unei cantități mici de substanțe organice. În unele uzine au avut loc explozii în secțiile de evaporare (concentrare) și de cristalizare a azotatului de amoniu.

Un dezavantaj important pe care îl prezintă azotatul de amoniu ca îngrășămînt este proprietatea cristalelor lui de a se aglomera, adică de a se lipi și a se îndesa în timpul depozitării. Ca rezultat, se formează monoliți mari și compacți, care, pentru introducere în sol, necesită să fie, în prealabil, sfărîmați sau dizolvați. Aglomerarea azotatului de amoniu este condiționată de trecerea sării dintr-o formă cristalină în alta, la variația condițiilor de temperatură, cum și de uscarea și de răcirea produsului umed, în urma cărui fapt, din soluțiile saturate se separă noi cristale mici, care favorizează lipirea particulelor de sare. S-a stabilit că azotatul de amoniu cu 0,1% umiditate, la o temperatură sub 32 °C se aglomerează în foarte mică măsură.

Datorită pericolului de incendiu și de explozie, ca urmare a aglomerării și a higroscopicității azotatului de amoniu, sînt stabilite unele condiții speciale pentru fabricarea, depozitarea și întrebuințarea lui.

Schemele tehnologice de fabricare a azotatului de amoniu

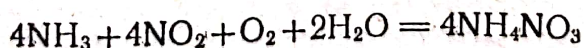
Azotatul de amoniu se obține prin neutralizarea acidului azotic cu amoniac:



$$HNO_3 + NH_3 = NH_4NO_3 + 35\,600 \text{ cal.}$$

În funcție de concentrația acidului azotic și de starea în care se întrebuințează amoniacul (în stare gazoasă sau sub formă de soluție apoasă), cantitatea de căldură degajată la formarea azotatului de amoniu variază de la 12 500 pînă la 35 600 cal/mol. Deoarece acidul azotic se întrebuințează sub forma unei soluții de 48—60%, la calculul căldurii de neutralizare se ia în considerație atît căldura de diluare a acidului azotic (mărime pozitivă) cît și căldura de dizolvare a azotatului de amoniu (mărime negativă).

Încercările de a obține azotat de amoniu uscat, direct din oxizii de azot și amoniac gazos, în prezența vaporilor de apă și a oxigenului conform reacției:



$$4NH_3 + 4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4NH_4NO_3$$

nu au fost încununate de succes, pînă în prezent. Datorită temperaturii înalte, se formează un amestec de azotat și azotit de amoniu; acesta din urmă, fiind un compus instabil, se descompune repede, fapt care provoacă pierderi mari de azot. În practică, azotatul de amoniu se obține prin reacția dintre amoniac și o soluție de acid azotic.

Procesul se realizează de obicei în patru trepte:

1. Neutralizarea acidului azotic cu amoniac.
2. Evaporarea soluției de azotat de amoniu.
3. Cristalizarea azotatului de amoniu.
4. Uscarea sării.

Fiecare din operațiile enumerate mai sus se poate efectua după diferite variante și în aparatură diferită.

Datorită dezvoltării rapide a industriei azotului în ultimii 25 ani, la fabricarea azotatului de amoniu se aplică scheme tehnologice variate și aparaturi diferite; perfecționările și inovațiile se însușesc și se dezvoltă repede. Schemele tehnologice noi reprezintă adeseori combinații de anumite părți ale diferitelor scheme. Din această cauză, nu este rațional să se dea detaliile numeroaselor sisteme și aparate existente, ci se preferă să se descrie numai principiile executării chimico-tehnologice a proceselor de producție a azotatului de amoniu.

Neutralizarea. Neutralizarea acidului azotic cu amoniac este un proces eterogen. Pentru mărirea suprafeței de contact a gazului cu lichidul, acest proces se realizează prin barbotare, sau prin contactul la suprafață, al gazului, cu soluția de acid azotic sub formă de vine, care stropesc umplutura din turn, sau care se scurg pe șicanele aparatului.

Pentru a evita descompunerea acidului azotic și a azotatului de amoniu în procesul de neutralizare, o parte din căldura degajată în timpul neutralizării trebuie eliminată. Această căldură trebuie utilizată la evaporarea soluției de azotat de amoniu. Din punct de vedere constructiv, aceste probleme se rezolvă pe diferite căi.

In aparatele de tip vechi, se efectua răcirea masei de reacție, însă căldura rezultată prin reacție nu se utiliza. In instalațiile mai noi, căldura rezultată prin reacție se utilizează la evaporarea parțială a soluției de azotat de amoniu, iar vaporii degajați în timpul evaporării sînt utilizați la încălzirea acidului azotic inițial. Cele mai răspîndite sînt instalațiile care funcționează la presiune atmosferică și utilizează căldura de reacție; unele instalații funcționează la presiune înaltă.

Utilizînd căldura de neutralizare, se pot evapora 450—550 kg de apă la 1 t de azotat de amoniu finit și, prin aceasta, se pot economisi 0,5—0,6 t de abur, obținîndu-se o soluție concentrată de azotat de amoniu.

Dificultatea utilizării căldurii rezultate prin reacția de neutralizare este legată de faptul că punctul de fierbere al acidului azotic este inferior punctului de fierbere al soluției de azotat de amoniu obținut. Astfel, la presiunea normală, soluția de NH_4NO_3 92—93% fierbe la temperatura de 150 °C, în timp ce punctul de fierbere al acidului azotic de 70% este de 122 °C. Din această cauză, în primele aparate cu utilizarea căldurii rezultate prin reacția de neutralizare, zona de neutralizare a fost separată de zona de fierbere a soluției. Pentru a se evita descompunerea acidului azotic, se folosește o presiune înaltă. Ulterior, s-a putut construi un aparat de neutralizare care a permis să se evite pierderile de acid azotic chiar în cazul fierberii lui în zona de neutralizare. Intrebuințînd la neutralizare acid azotic de 58—60%, se obține o soluție de azotat de amoniu de 85—90%.

In prezent, schemele de obținere a azotatului de amoniu, fără utilizarea căldurii rezultate la neutralizare, sînt înlocuite prin scheme în care această căldură este folosită.

Schema principală de fabricare a azotatului de amoniu, cu utilizarea căldurii rezultate la neutralizare, elaborată de specialiștii sovietici, este reprezentată în fig. 215. După această schemă, neutralizarea se face în aparatul *1*, la presiunea atmosferică. Vaporii, formați prin fierberea soluției, trec în atmosferă, prin separatorul de picături *2*. Soluția de azotat de amoniu, conținînd acid azotic în exces pînă la 10 g/l, intră în neutralizatorul final *3*, unde se introduce soluție apoasă de amoniac. Din acest aparat, soluția de azotat de amoniu, conținînd de astă dată amoniac în exces în cantitate de 0,4—6 g/l, se trece în evaporatorul *4*, care funcționează cu vid (presiune remanentă 160—200 mm col. Hg). Soluția, evaporată pînă la un conținut de 97—98,5% azotat de amoniu, trece din separatorul *5*, pentru cristalizare în cilindrul *9*, răcit în interior, pe suprafața căruia cristalizează sarea. Cristalele de azotat de amoniu se trimit apoi în uscătorul cilindric *10*. Din uscător, azotatul de amoniu este dus la ambalare, cu ajutorul transportorului cu bandă *11*.

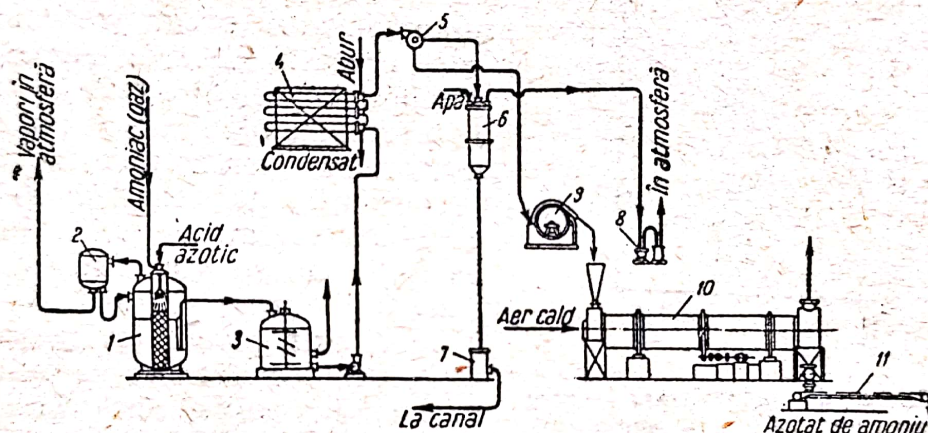


Fig. 215. Schema de fabricare a azotatului de amoniu:

1 — aparat de neutralizare; *2* — separator de picături; *3* — neutralizator final; *4* — evaporator; *5* — separator; *6* — condensator barometric; *7* — vas barometric; *8* — pompă de vid; *9* — cilindru cu răcire interioară; *10* — uscător cilindric; *11* — transportor cu bandă

Dacă azotatul de amoniu este destinat pentru a fi întrebuințat ca îngrășămînt, el se supune unei prelucrări suplimentare, al cărei scop este micșorarea gradului de aglomerare și a higroscopicității (granularea, topirea cu alte săruri, acoperirea particulelor de azotat de amoniu cu pelicule foarte subțiri de substanțe hidrofobe, pudrarea etc.).

Răspîndirea cea mai mare a obținut-o schema de neutralizare la presiunea atmosferică. Aparatul de neutralizare, pentru obținerea soluțiilor de azotat de amoniu la presiune atmosferică, este alcătuit din doi cilindri de diametre diferite, introduși unul în celălalt (fig. 216). Ambii cilindri sînt confecționați din oțel special. Cilindrul interior *1* este umplut pe $^3/_4$ din înălțimea lui cu inele din material ceramic. În acest cilindru, pe la partea superioară, se introduc amoniac și acid azotic (prin dispozitivul de stropire *3*). Soluția de azotat de amoniu, formată în cilindru, fierbe datorită căldurii degajate prin reacție. Soluția de azotat, parțial evaporată, cum și vaporii, pătrund în cilindrul exterior *2* (camera de evaporare), unde se produce evaporarea suplimentară a soluției. Sistemul de închidere hidraulică *4* permite să se mențină în aparat un nivel constant al soluției și împiedică astfel evacuarea vaporilor o dată cu soluția finită. Vaporii se

evacuează din aparat prin separatorul de picături, unde se rețin stropii de soluție antrenați de vapori.

În unele uzine se aplică schema de neutralizare cu evaporarea soluției într-un evaporator cu vid. Temperatura în aparatul de neutralizare se menține la limita de 100 °C; soluția din aparatul de neutralizare nu fierbe. Excesul de căldură se elimină cu ajutorul soluției recirculate, care se răcește în instalația de evaporare în vid. În vasul pentru degajarea gazelor (denumit expandor), soluția concentrată în aparatul de neutralizare se răcește, datorită evaporării.

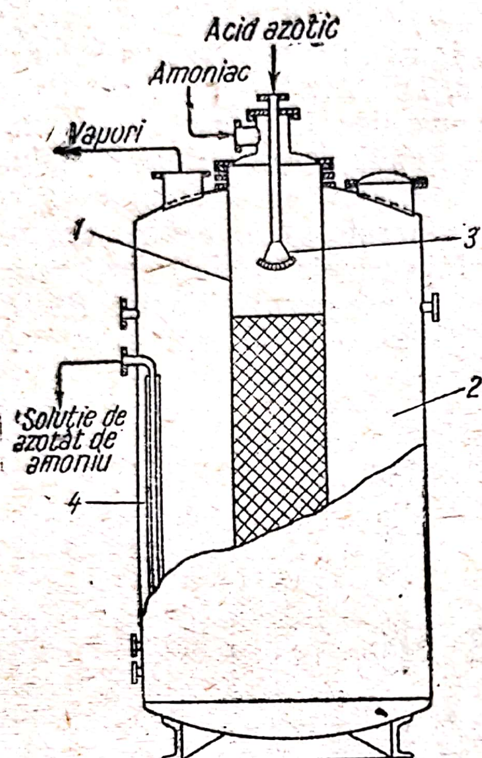


Fig. 216. Aparat de neutralizare pentru fabricarea azotatului de amoniu:
1 — cilindru interior (cameră de reacție); 2 — cameră de evaporare; 3 — dispozitiv de stropire; 4 — sistem de închidere hidraulică

Se întrebuințează și aparate în care neutralizarea decurge la presiune înaltă. Aceste aparate sînt alcătuite dintr-un saturator interior, în care procesul de amestecare a amoniacului cu acidul azotic se conduce la o presiune pînă la 8 ata, și dintr-un evaporator exterior, care funcționează la presiunea atmosferică. Soluția recirculată se răcește prin schimb de căldură cu soluția din evaporator. Datorită evaporării și transmiterii căldurii prin pereții țevilor de circulație, are loc evaporarea soluției de azotat de amoniu, pînă la un conținut de 90% NH_4NO_3. După evaporare suplimentară pînă la un conținut de 98% azotat de amoniu, topitura cristalizează pe cilindrii răciți în interior, sau se supune granulării în turnuri.

Din bilanțul termic al procesului de neutralizare, redat în tabela 34, se vede rolul important pe care îl joacă utilizarea căldurii rezultate la neutralizare.

Evaporarea. Procesul de evaporare a soluțiilor de azotat de amoniu are loc, de obicei, în aparate cu vid, cu funcționare continuă. Căldura necesară evaporării se transmite soluției prin pereții țevilor, încălzite cu abur. Nu se utilizează contactul direct al azotatului de amoniu cu gazele de ardere, pentru a preveni supraîncălzirile locale, descompunerea și impurificarea produsului.

Aparatul de evaporare cu funcționare continuă este alcătuit din cîteva schimbătoare de căldură legate în serie și montate orizontal, unul deasupra celuilalt. Fiecare schimbător de căldură este format dintr-un vas cilindric, în mantaua căruia sînt montate țevi trase, din oțel inoxidabil antiacid (18 țevi în mantaua fiecărui schimbător de căldură). Pentru îmbunătățirea condițiilor de transmitere a căldurii, la un capăt al schimbătorului de căldură există un perete despărțitor, care împarte spațiul tubular în două părți. Viteza mare a lichidului, prin țevi, asigură un coeficient ridicat de transmitere a căldurii.

Tabela 34

Bilanțul termic al procesului de neutralizare cu utilizarea căldurii rezultate prin reacție
(pentru 1 t de azotat de amoniu)

Notații:

Q — cantitatea totală de căldură, în kcal;
m — cantitatea de produs, în kg;
q — căldura rezultată prin neutralizare, în kcal la 1 mol de azotat de amoniu;
M — greutatea moleculară;
c — căldura specifică, în kcal/kg · grad;
t — temperatura, în °C;
c' — conținutul caloric al vaporilor de apă saturați, în kcal/kg.

Intrat	kcal	% în raport cu căldura totală	Ieșit	kcal	% în raport cu căldura totală
Căldură rezultată prin reacția de neutralizare	$Q_1=\frac{m}{M}\cdot q=\frac{102{,}6\cdot 21{,}4}{80}=$ $=273\,545$	83,3	Conținutul caloric al soluțiilor de NH_4NO_3	$Q'=m\cdot c\cdot t=1\,280\times$ $\times 0{,}66\cdot 115=97\,500$	29,7
Conținutul caloric al amoniacului	$Q_2=m\cdot c\cdot t=218{,}9\times 0{,}5\times$ $\times 12=1\,313$	0,4	Conținutul caloric al vaporilor de apă degajați din aparatul de neutralizare	$Q''=m\cdot c'=319\cdot 647=$ $=205\,000$	62,5
Conținutul caloric al acidului azotic*)	$Q_3=m\cdot c\cdot t=1\,380{,}0\times$ $\times 0{,}655\times 60=53\,500$	16,3	Pierderile de căldură în mediul înconjurător	$Q'''=Q-(Q'+Q'')=$ $=25\,858$	7,8
Total	328 358	100,0	Total	328 358	100,0

*) Pentru acidul azotic se consideră temperatura de 60 °C, deoarece, în prealabil, el se încălzește prin schimb de căldură cu vaporii evacuați.

Aparatele de evaporare descrise mai sus sînt destinate pentru evaporarea suplimentară a soluțiilor obținute în instalațiile care utilizează căldura de reacție; evaporarea se conduce pînă la concentrarea soluției la 98%.

Cristalizarea. La fabricarea azotatului de amoniu, procesul de cristalizare are o importanță foarte mare, deoarece calitatea produsului depinde de condițiile în care se execută acest proces. În cazul obținerii unui produs fin dispersat și umed, azotatul de amoniu se aglomerează în timpul depozitării, formînd o masă compactă, care nu se poate răspîndi pe cîmp, sub forma de îngrășămînt. Acest produs este foarte higroscopic și se usucă greu. Respectarea condițiilor fizico-chimice și alegerea tipului de aparate care să asigure obținerea de cristale mari, de o anumită formă și cît mai uscate, este problema cea mai importantă a procesului de cristalizare a azotatului de amoniu. Cristalele mici de azotat de amoniu se pot întrebuința numai pentru fabricarea unor explozivi.

Răcirea și cristalizarea soluției saturate de azotat de amoniu se poate realiza în diferite aparate cu transportor elicoidal, în cilindri rotativi cu manta de răcire, sau în cristalizoare cu agitatoare, în interiorul cărora se suflă aer rece. În prezent, la procedeele cele mai răspîndite se aplică răcirea în turnuri, obținîndu-se un produs granulat (fig. 217), cum și cris-

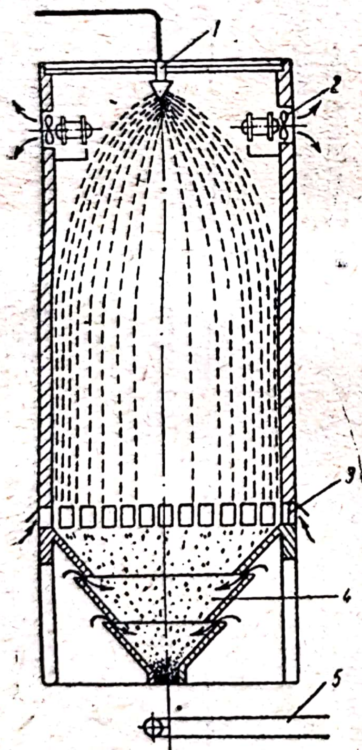


Fig. 217. Turn pentru granularea azotatului de amoniu:
1 — pulverizator; 2 — ventilatoare; 3 — guri de aer; 4 — siloz de descărcare; 5 — transportor

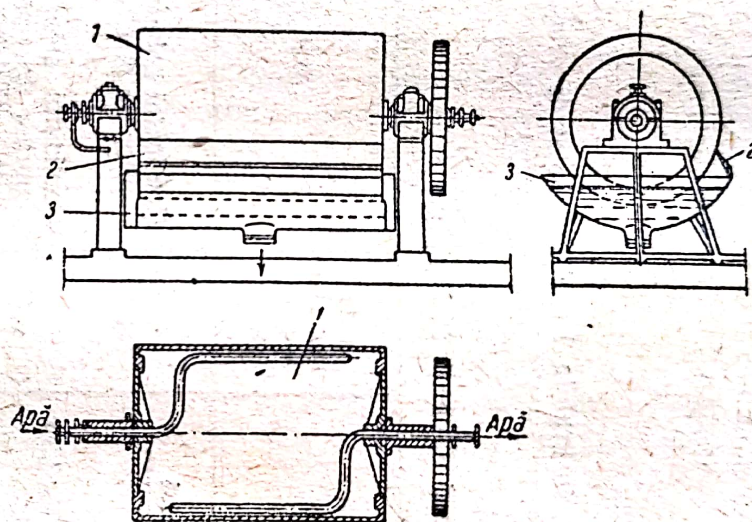


Fig. 218. Cristalizor cilindric de răcire pentru azotat de amoniu:
1 — cilindru; 2 — cuțit; 3 — cuvă

talizarea topiturii la suprafața cilindrilor rotativi răciți în interior (fig. 218). Cilindrul metalic gol, răcit în interior cu apă curgătoare, este introdus într-o cuvă în care intră soluția de azotat de amoniu. La o turație a cilindrului de 6—10 rot/min, pe suprafața lui se formează o crustă de azotat de amoniu cristalizat (cu grosimea de 0,8—2 mm). Crusta se taie cu ajutorul cuțitului fixat paralel cu generatoarea cilindrului și, prin jgheabul de aluminiu, se trimite în cilindrul rotativ, răcit cu aer, iar de aici — pe banda transportoare. Pentru a se evita cristalizarea în cuvă a soluției saturate, cuva se încălzește cu ajutorul aburului, astfel ca temperatura soluției să se mențină la minimum 140 °C. Cilindrul și cuva se confecționează din fontă maleabilă, cu adaos de nichel.

Soluția saturată care intră în cuvă conține, de obicei, pînă la 98,4% NH_4NO_3 și are temperatura de 140...145 °C. Cilindrul este cufundat minimum 80—100 mm în aceasta soluție. De obicei, apa are, la intrarea în cilindru, o temperatură de 10...15 °C, iar la ieșire are 20...35 °C. Dimensiunea particulelor aglomerate variază de la 1 pînă la 5 mm (în diametru); mărimea diferitelor cristale de azotat de amoniu nu depășește, în majoritatea cazurilor, 1—1,2 mm.

Cilindri de răcire de același fel se întrebuințează atît la fabricarea azotatului de calciu, cît și a îngrășămintelor complexe conținînd azot, fosfor, potasiu și alte elemente.

Cristalizarea azotatului de amoniu este, de asemenea, un proces exotermic; cantitatea de căldură degajată nu este mare și, din această cauză, umiditatea produsului scade cu maximum 0,5—5%, în funcție de tipul cristalizorului.

După cristalizare, produsul trebuie să conțină maximum 0,8—1% umiditate.

Pentru a obține azotat de amoniu cristalizat într-o formă mai stabilă, cu grad de aglomerare și cu higroscopicitate mai reduse, temperatura lui, la încărcarea în ambalaj, nu trebuie să depășească 32 °C. În practică, produsul care iese din cristalizoare conține, adeseori, pînă la 1,5—2% umiditate și are temperatura peste 32 °C (pînă la 50...80 °C). De aceea, în unele uzine, la ieșirea din cristalizoare, azotatul de amoniu se usucă suplimentar.

Uscarea. Uscarea se realizează în uscătoare cilindrice rotative, cu ajutorul aerului încălzit la temperatura de 120 °C. În urma uscării, produsul cedează 0,5—1,0% umiditate. Nu se utilizează uscarea directă cu gaze de ardere și nici uscarea la temperaturi mai înalte, datorită pericolului de aprindere a azotatului de amoniu.

După unele scheme, azotatul de amoniu iese din cristalizor cu o umiditate de cîteva zecimi de procent și nu mai trebuie uscat. Uneori, în cursul procesului de cristalizare sau de uscare, azotatul de amoniu se răcește la temperaturi sub 32 °C, cu aer răcit în prealabil.

Gradul de aglomerare a azotatului de amoniu poate fi redus prin granulare, dacă în soluția saturată se introduc oxizi de fier și de aluminiu, săruri de calciu, de magneziu etc., sau prin acoperirea granulelor cu pelicule protectoare de parafină, de amestecuri de parafină cu vaselină și bitum, de păcură parafinoasă și de alte substanțe asemănătoare, cum și prin amestecare sau prin pudrare cu substanțe în stare de pulbere, care împiedică lipirea și aglomerarea particulelor.

Granularea. Procesul de granulare constă în obținerea particulelor (granulelor) de o anumită formă și dimensiune. De obicei, granulele au formă sferică sau cilindrică, sau reprezintă agregate fără formă de cristale. Datorită suprafeței mai mici a granulelor, gradul lor de aglomerare (iar în anumite condiții și viteza de absorbție a umidității) este mai mică decît a produsului format din cristale mici. Afară de aceasta, granularea dă un produs lipsit de praf și omogen în ceea ce privește dimensiunile particulelor, produs care se păstrează, se transportă și poate fi împrăștiat mai ușor pe cîmp.

Granularea se aplică și la fabricarea altor săruri, în special a diferitelor îngrășăminte (a superfosfatului, a azotatului de calciu, a amofos-ului, a îngrășămintelor complexe), a medicamentelor, a catalizatorilor etc. și

capătă răspîndire din ce în ce mai mare. Produsele granulate au nu numai proprietățile fizice ameliorate, ci și o omogenitate mai bună din punct de vedere al compoziției, se ambalează ușor și se întrebuințează fără dificultăți.

Lărgirea producției de îngrășăminte în stare granulată este prevăzută în directivele celui de-al XIX-lea Congres al Partidului, cu privire la cel de-al cincilea plan de dezvoltare a U.R.S.S., pe anii 1951—1955.

Granularea se realizează prin diferite procedee, în aparate de diferite tipuri. Procedeul de granulare prin topirea sau aglomerarea particulelor de săruri, urmată de măcinarea și de cernerea produsului, prin sită, este răspîndit pe scară largă; se obțin granule de formă nedeterminată, însă cu dimensiuni determinate, corespunzătoare diferitelor numere de site. Un produs granulat asemănător se poate obține prin răcirea soluției saturate de azotat de amoniu, pe suprafața cilindrilor de răcire descriși mai sus, urmată de măcinarea și de cernerea granulelor prin sită. Un alt procedeu de granulare constă în pulverizarea soluției saturate, cu ajutorul unei centrifugi fixate în tavanul turnului. Soluția saturată se scurge într-o vînă continuă în toba rotativă a centrifugii înzestrate cu orificii și, trecînd prin orificiile tobei, formează sfere cu diametru corespunzător, care se solidifică la căderea în turn. Acest procedeu de granulare, în turn, a obținut o largă răspîndire. Același efect se obține și prin pulverizarea soluției saturate, cu ajutorul unui disc rotativ; dimensiunile granulelor obținute depind, în special, de viteza de rotație a discului. Granulele se formează și la pulverizarea, prin presiune, a soluției saturate, cu ajutorul unui pulverizator montat în partea inferioară a turnului.

Granulele cilindrice se obțin prin solidificarea soluției saturate, în canalele valțurilor riflate sau la trecerea soluției printr-o placă, cu orificii de formă și dimensiuni date (la fel ca și printr-o mașină de tocat carne). În acest caz, se obțin fire sau benzi („tăiței“) care se taie, apoi, în bucăți mici.

In practică, se obișnuiește amestecarea azotatului de amoniu cu alte îngrășăminte și săruri, obținîndu-se săruri duble, mai puțin higroscopice și cu un grad de aglomerare mai redus, sau cu alte produse cu care poate reacționa. De exemplu, la amestecarea NH_4NO_3 cu $(NH_4)_2SO_4$ se obține sarea dublă de amoniu $NH_4NO_3 \cdot 2(NH_4)_2SO_4$; la topirea NH_4NO_3 cu calcar, se obține azotat dublu de amoniu și calciu, iar la topirea cu fosfat de amoniu și clorură de potasiu, rezultă îngrășămîntul mixt „azofosc“ etc.

Pentru a preveni absorbția umidității și aglomerarea azotatului de amoniu, are o importanță foarte mare ambalajul impermeabil pentru apă și aer, cum și respectarea unor anumite condiții de păstrare a produselor în depozite (temperatura și umiditatea aerului, aerisirea încăperii etc.).

Ca ambalaj, pentru îngrășăminte se întrebuințează, pe scară largă, saci de hîrtie din mai multe foi, bituminizați.

Materialele din care se confecționează aparatura. La fabricarea azotatului de amoniu se cer o serie de condiții pe care trebuie să le îndeplinească materialele din care se confecționează aparatura, în special vasele de neutralizare și aparatele de evaporare, care sînt supuse temperaturii înalte, acțiunii soluțiilor de amoniac, de acid azotic și de azotat de amoniu, de concentrații diferite. Dintre aliajele metalice, cele mai rezistente la coroziune, în aceste condiții, sînt oțelurile crom-nichel, cum și unele oțeluri cu titan și cu conținut redus în carbon. Sudarea acestor aliaje se

realizează cu ajutorul arcului electric. În majoritatea cazurilor, după sudură este necesară călirea: aliajul se încălzește la o temperatură peste 1 000 °C și se răcește în apă.

Pentru țevi, vase de depozitare, rezervoare de presiune, cristalizoare etc. (în afara celor care vin în contact cu acidul azotic) se întrebuințează fonta, oțelul și aluminiul. Pentru piesele care vin în contact cu acidul azotic concentrat se întrebuințează aluminiul și aliajele sale.

Aparatele în care se creează un mediu alcalin, datorită amoniacului liber, se confecționează din oțel. Aparatele de neutralizare se confecționează, adeseori, din oțel, și se căptușesc cu plăci de piatră antiacidă.

Indicii tehnico-economici la fabricarea azotatului de amoniu

La fabricarea azotatului de amoniu după schemele cu utilizarea căldurii rezultate prin reacție, pentru 1 t de NH_4NO_3 se consumă:

Amoniac, t	0,216—0,217
Acid azotic, t	0,780—0,785
Abur, t	0,85 —1,0
Apă, m³	20—40
Energie electrică, kWh	15—30

Ca exemplu, se redă mai jos calculul prețului de cost al azotatului de amoniu după elemente separate (în %), raportate la costul total al produsului):

Amoniac	35,0
Acid azotic	59,0
Abur	1,0
Apă	0,1
Energie electrică	0,1
Salariile muncitorilor direct productivi	1,1
Amortizare	0,7
Cheltuieli generale de uzină și de secție	3,0
Total	100%

Datele de mai sus arată că peste 90% din prețul de cost al azotatului de amoniu îl constituie materia primă.

Raționalizarea și intensificarea producției de azotat de amoniu urmăresc în special accelerarea procesului de cristalizare, utilizarea mai completă a materiilor prime și a căldurii de reacție, cum și îmbunătățirea caracteristicilor fizice ale produsului.

Condițiile de calitate, de depozitare și de transport ale azotatului de amoniu

Conform GOST-ului, azotatul de amoniu trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

Conținutul în NH_4NO_3, %, minimum, raportat la substanța uscată	99,5 (pentru industrie) 99,2 (pentru agricultură)
Umiditate, %, maximum	1
Reziduu la calcinare, %, max.	0,15
Reacție	neutră sau slab acidă (aciditate admisibilă 0,02%, exprimată în HNO_3)
Substanțe oxidabile	urme

Azotatul de amoniu se ambalează în saci de hîrtie, din mai multe foi, bituminizați în saci de cînepă, căptușiți în interior sau în exterior cu hîrtie creponată, sau în butoaie de lemn, căptușite cu hîrtie gudronată.

La transportul azotatului de amoniu pe calea ferată, pentru a se evita aprinderea, vagoanele se curăță bine de resturile de materiale și de murdărie, în special de substanțe organice. Podeaua și pereții interiori ai vagonului se căptușesc cu hîrtie impermeabilă la apă (de obicei hîrtie gudronată). Sacii se protejează împotriva acțiunii razelor solare,

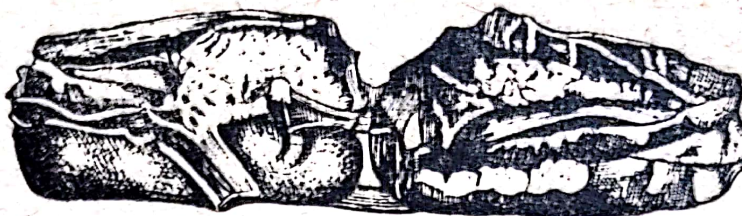


Fig. 219. Saci de hîrtie de celuloză, folosiți la ambalarea azotatului de amoniu, rupți după depozitare în condiții variabile de temperatură și de umiditate a aerului

pentru a se evita modificarea de volum a azotatului de amoniu. Datorită variațiilor bruște de temperatură și a umidității aerului, azotatul de amoniu poate crește în volum aproape de două ori, și, prin aceasta, riscă să rupă sacii (fig. 219).

2. FABRICAREA SULFATULUI DE AMONIU ȘI A ALTOR SĂRURI DE AMINOU

Fabricarea sulfatului de amoniu

În raport cu volumul producției mondiale, sulfatul de amoniu se găsește în primele locuri printre îngrășămintele cu azot. El a fost al doilea îngrășămînt mineral cu azot, după azotatul de sodiu; fabricarea și întrebuințarea lui a fost însușită și aplicată în multe țări încă în cea de-a doua jumătate a secolului al XIX-lea. În alte domenii afară de agricultură, sulfatul de amoniu se întrebuințează într-o măsură redusă.

Ca îngrășămînt, avînd proprietăți fizico-chimice mai bune decît azotatul de amoniu (fără pericol de aprindere, nehigroscopic și neaglomerabil), sulfatul de amoniu este mult inferior azotatului de amoniu din punct de vedere al conținutului în azot [21% la $(NH_4)_2SO_4$, și 35% la NH_4NO_3] și din punct de vedere al acțiunii agrochimice multilaterale. Sulfatul de amoniu este un îngrășămînt bun, însă acționează mai încet și este mai acid din punct de vedere fiziologic. La asimilarea amoniacului de către plante rămîne în sol anionul SO_4^{--}, ceea ce în multe cazuri, datorită întrebuințării îndelungate, provoacă acidularea nedorită a solului *). Din aceste cauze, în U.R.S.S. sulfatul de amoniu se fabrică în cantități mult mai mici decît azotatul de amoniu. Pentru fabricarea sulfatului de amoniu se întrebuințează în special amoniacul obținut în industria cocsochimică, care, fără o purificare completă de substanțele organice, nu se poate utiliza la fabricarea unui îngrășămînt mai concentrat, cu azot, cum este azotatul de amoniu **).

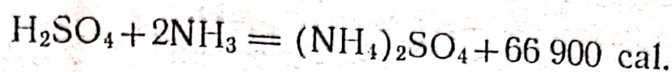
Procesele de bază și aparatura principală pentru fabricarea sulfatului de amoniu din amoniac și acid sulfuric nu prezintă caracteristici deosebite față de producția tipică a sărurilor asemănătoare. De aceea, în cazul

*) După caracteristici similare, se deosebesc îngrășăminte alcaline din punct de vedere fiziologic, de exemplu Na_2HPO_4 și altele neutre, de exemplu $(NH_4)_2HPO_4$.

**) V. fabricarea sulfatului de amoniu din amoniacul obținut în uzinele cocsochimice, pag. 201.

de față se descriu numai condițiile de realizare în uzină a acestui proces prin două procedee principale — „pe cale umedă“ și „pe cale uscată“.

Cel mai răspîndit este *procedeul pe cale umedă* — neutralizarea acidului sulfuric cu amoniac gazos:



$$H_2SO_4 + 2NH_3 = (NH_4)_2SO_4 + 66\,900 \text{ cal.}$$

Amoniacul gazos este barbotat prin acid sulfuric 75—78% (de turn), în vase saturatoare, înzestrate cu țevi pentru introducerea gazului sub nivelul lichidului, iar la unele tipuri — și cu agitatoare. Pentru a preveni cristalizarea prematură a sării în țevi și în cutiile cufundate în saturator, cum și pentru menținerea unei temperaturi constante, amoniacul gazos se introduce amestecat cu abur.

După decantare, cristalele de sulfat de amoniu, depuse din soluția saturată, se separă de soluția mamă, în centrifugă. Această soluție, cum și apele de spălare, reintră în circuit, iar cristalele de sulfat de amoniu, cu umiditate pînă la 2% și cu aciditate de 0,2—0,4%, se îndreaptă spre depozitare. Numai în foarte puține uzine, unde se fabrică sulfat de amoniu cu o umiditate mai mare, se aplică uscarea suplimentară a produsului în uscătoare cilindrice rotative.

Cantitatea mare de căldură care se degajă în procesul de neutralizare [360 000 kcal pentru 1 t de $(NH_4)_2SO_4$], cum și cantitata de căldură degajată la diluarea acidului sulfuric cu apă [66 000 kcal pentru 1 t de $(NH_4)_2SO_4$], asigură o evaporare intensă a soluției; practic, se evaporă 400—450 l de apă pentru 1 t de $(NH_4)_2SO_4$.

In fig. 220 este reprezentată schema de fabricare a sulfatului de amoniu prin *procedeul pe cale umedă*.

Pentru ca în procesul de cristalizare, o dată cu sulfatul de amoniu să nu se separe și impuritățile în stare coloidă (compușii fierului și ai aluminiului), deoarece îngreuiază foarte mult centrifugarea și obținerea procesului de umiditate dorită, în procesul de neutralizare cu amoniac a acidului sulfuric se menține o reacție acidă și, după aceea, soluția se neutralizează, suplimentar cu amoniac. În unele uzine, pentru îndepărtarea acțiunii dăunătoare a compușilor fierului și ai aluminiului în timpul cristalizării, se introduc în soluție cantități mici de acid fosforic, de superfosfat sau de uree. Se recomandă introducerea în soluție a sărurilor de magneziu, de mangan, de crom etc., pentru obținerea sulfatului de amoniu sub formă de cristale mari (ace lungi, plăci, vergele etc.).

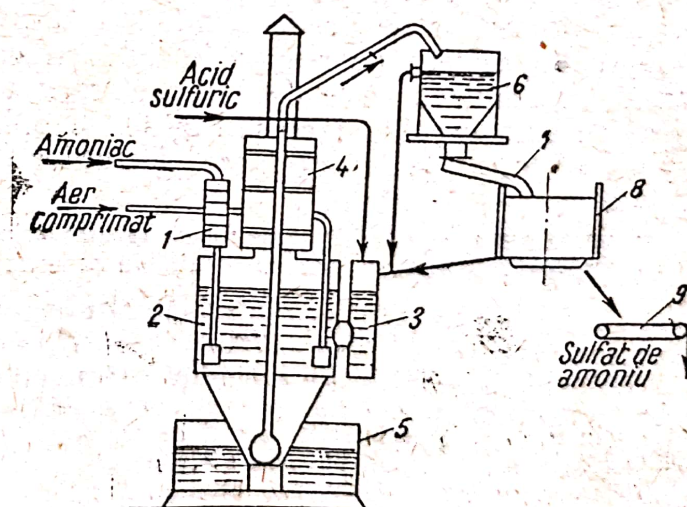


Fig. 220. Schema de fabricare a sulfatului de amoniu din amoniac sintetic, pe cale umedă:
1 — amestecător de amoniac cu abur; *2* — saturator; *3* — rezervor de control; *4* — separator de picături; *5* — rezervor de avarii; *6* — decantor; *7* — jgheab; *8* — centrifugă; *9* — transportor

In uzinele cocsochimice, sulfatul de amoniu se fabrică după diferite variante ale acestui procedeu, care se deosebesc între ele prin metodele prin care gudronul se separă de amoniac (în stare caldă sau rece), ca și prin condițiile de neutralizare a acidului sulfuric cu amoniac sau cu apă amoniacală.

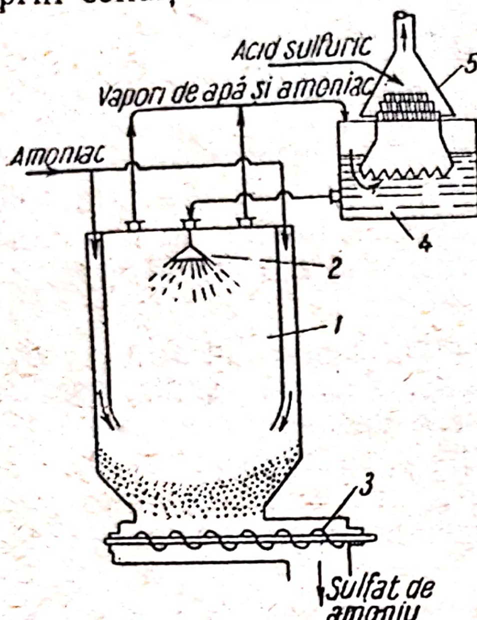
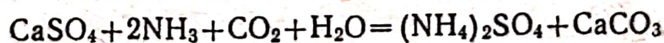


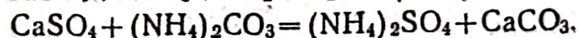
Fig. 221. Schema de fabricare a sulfatului de amoniu pe cale uscată:
1 — cameră de reacție, goală în interior; 2 — dispozitiv de stropire; 3 — transportor elicoidal pentru descărcarea sulfatului de amoniu solid; 4 — saturator; 5 — recuperator

Procedeul de fabricare a sulfatului de amoniu *pe cale uscată* constă în reacția dintre acidul sulfuric pulverizat și amoniacul gazos. Procesul se realizează într-o cameră (fig. 221). În aceste condiții, se formează imediat cristale de sulfat de amoniu mici, uscate, care cad la fundul camerei, deoarece, datorită căldurii de reacție, toată umiditatea în exces se evaporă. Produsul are o umiditate de maximum 0,1% și un conținut în acid sulfuric liber de maximum 0,2%.

Cu toate că la prima vedere acest procedeu pare simplu și eficace (uzinele lucrează după acest procedeu atît în U.R.S.S., cît și în alte țări), el are totuși perspective limitate de dezvoltare, datorită gradului de dispersiune prea mare al produsului și volumului specific mare al acestuia, din care cauză este necesară introducerea, în ciclul industrial, a operației de granulare a sulfatului de amoniu format. În procedeul pe cale uscată, indicii de consum sînt puțin mai mari decît în procedeul pe cale umedă, datorită pierderilor de produs finit, sub formă de pulbere, și de amoniac, evacuați din camera de reacție, o dată cu vaporii de apă și cu aerul. În prezent, se studiază căile de îndepărtare a acestor dezavantaje ale procedeului pe cale uscată și posibilitățile de aplicare a acestuia pentru alte procese analoge (pentru obținerea fosfaților de amoniu, a clorurii de amoniu etc.).

In unele uzine, sulfatul de amoniu se fabrică prin descompunerea ghipsului cu amoniac și cu bioxid de carbon, sau cu soluții de carbonat de amoniu:


$$CaSO_4 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O = (NH_4)_2SO_4 + CaCO_3$$


$$CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_2SO_4 + CaCO_3.$$

Ghipsul $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ sau anhidritul $CaSO_4$, utilizate în acest proces, se macină fin și se folosesc sub formă de suspensie în apă. Precipitatul de carbonat de calciu se separă, prin filtrare, de soluția de sulfat de amoniu; ultima se evaporă în aparate cu vid. Sulfatul de amoniu cristalizat, care s-a separat, se stoarce în centrifugi și se usucă.

In acest proces, ghipsul sau anhidritul înlocuiesc acidul sulfuric. Acest procedeu prezintă interes economic pentru uzinele de amoniac sintetic situate în apropierea zăcămintelor de ghips și care produc hidrogen prin procedeul conversiei, procedeu prin care se obține, ca produs secundar, o cantitate mare de bioxid de carbon concentrat. Procedeul este aplicat în puține uzine străine.

Un proces similar a fost elaborat în U.R.S.S. pentru fabricarea sulfatului de amoniu din așa-numitul fosfoghips — deșeu obținut la fabricarea acidului fosforic prin descompunerea fosfaților cu acid sulfuric (v. pag. 504).

Noul procedeu complex de obținere concomitentă a sulfatului de amoniu și a sodei, din sulfat de sodiu natural (sare Glauber, mirabilit etc.), care se găsește în U.R.S.S. în cantități mari, este descris în cap. XVII.

S-au propus, de asemenea, procedee pentru fabricarea sulfatului de amoniu din bioxid de sulf, prin oxidarea lui și prin reacția dintre trioxidul de sulf obținut, și amoniacul gazos, sau prin absorbția bioxidului de sulf în apă, urmată de reacția dintre acidul sulfuros și amoniac, după care se trece la oxidarea sulfitului de amoniu cu oxigen.

Fabricarea altor săruri de amoniu

Celelalte săruri de amoniu — fosfații, carbonații, clorura de amoniu etc. — se obțin, în majoritatea cazurilor, prin reacția dintre amoniacul gazos și acidul corespunzător. Majoritatea operațiilor tehnologice sînt, în aceste cazuri, similare cu cele aplicate la fabricarea azotatului și a sulfatului de amoniu. Totuși, fiecare proces prezintă particularități specifice, care necesită condiții fizico-chimice corespunzătoare și alt tip de aparatură. Astfel, reacția dintre amoniac și bioxid de carbon, pentru obținerea carbonaților de amoniu solizi, se realizează de cele mai multe ori în fază gazoasă, răcind camera de reacție, pentru a evita descompunerea produsului. Cristalizarea clorurii de amoniu se face, în majoritatea cazurilor, prin răcire la —5 . . . —10 °C; adeseori, în soluția de carbonat de amoniu se introduce și clorură de sodiu. La obținerea fosfaților de amoniu din acid fosforic tehnic, acesta din urmă de obicei se evaporă și se purifică de fier, de aluminiu, de fluor și de alte substanțe. Procesul de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac se realizează uneori în două-trei trepte (v. pag. 506).

3. FABRICAREA CARBAMIDEI (UREII)

Carbamida sau ureea $CO(NH_2)_2$ este cel mai concentrat îngrășămînt cu azot (46% N) și este ușor asimilat de plante; ea servește și ca semifabricat valoros pentru o serie de industrii.

Obținerea carbamidei prin sinteză, la presiune înaltă, din amoniac și bioxid de carbon (produs secundar la obținerea hidrogenului prin conversie), este un exemplu de utilizare complexă a materiilor prime. Sinteza amoniacului și a carbamidei se execută concomitent, cu succes, în una din întreprinderi.

Este caracteristic faptul că fabricarea carbamidei, care a fost sintetizată cu mai bine de 100 de ani în urmă (Woehler, în anul 1828), a obținut un impuls pentru dezvoltarea ei abia după un secol, pe o nouă bază tehnico-economică.

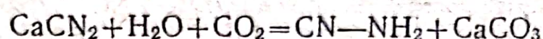
În diferite ramuri ale industriei, pe lîngă carbamidă, în prezent încep să se întrebuințeze numeroși derivați ai carbamidei: produsele de adiție la carbamidă a diferitelor substanțe, sărurile carbamidei cu acizii, cum și alchil-ureea, aril-ureea, ureidele și analogii lor azotoși și sulfuroși.

Derivații carbamidei au obținut o largă întrebuințare în industria farmaceutică și la fabricarea rășinilor sintetice și a maselor plastice. Preparatul farmaceutic cunoscut sub numele de bromural este ureida acidului brom-izovalerianic, iar veronalul este derivatul acidului barbituric (ureida ciclică) etc. Carbamida este întrebuințată din ce în ce mai mult la fabricarea maselor plastice de calitate superioară, la fabricarea sticlei organice, a înlocuitorilor șelacului etc. Tioureea se întrebuințează ca agent de flotație la prepararea minereurilor polimetalice.

Carbamida și derivații ei — așa-numitele centralite — se întrebuințează ca stabilizatori ai pulberilor de nitro-glicerină și de piroxiline. Centralita I este dietil-difenil-ureea, iar centralita II este dimetil-difenil-ureea. La fabricarea celuloidului, centralitele înlocuiesc parțial camforul. Unii derivați ai ureii — nitro-ureea, nitro-guanidina etc. — sînt explozivi și se

întrebuințează ca adaosuri la explozivi (de exemplu un adaos de nitroguanidină micșorează flacăra, la împușcare).

Pînă în anul 1930, o mare parte din carbamidă se obținea din cianamida de calciu. La descompunerea cianamidei de calciu cu un acid (bioxid de carbon, acid sulfuric sau alți acizi) se obține cianamida:



$$CaCN_2 + H_2O + CO_2 = CN{-}NH_2 + CaCO_3$$

La încălzire cu apă, în special în prezența catalizatorilor (MnO_2, SnO_2, H_2SO_4 etc.), cianamida trece în carbamidă:



$$CN{-}NH_2 + H_2O = CO(NH_2)_2$$

Realizarea pe cale industrială a procesului, mai economic, de sinteză a carbamidei din amoniac și bioxid de carbon, pune acest procedeu pe planul al doilea.

Sinteza carbamidei din amoniac și bioxid de carbon decurge conform schemei:



$$2NH_3 + CO_2 \rightleftarrows CO(NH_2)_2 + H_2O$$

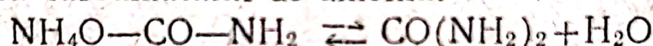
Procesul decurge în două trepte:

1. Formarea carbamatului de amoniu:



$$2NH_3 + CO_2 \rightleftarrows NH_4O{-}CO{-}NH_2$$

2. Deshidratarea carbamatului de amoniu:



$$NH_4O{-}CO{-}NH_2 \rightleftarrows CO(NH_2)_2 + H_2O$$

Sinteza carbamidei din amoniac și bioxid de carbon este unul din procesele tehnologice înaintate; el se realizează prin reacția substanțelor gazoase sau lichide la presiune înaltă (de la 100 pînă la 200 ata) și la temperatura de 150 ... 190 °C. Acest proces este apropiat de cel de sinteză a amoniacului. Primele instalații industriale pentru sinteza carbamidei au fost puse în funcțiune numai după primul război mondial, cînd industria de construcții de mașini și-a însușit fabricarea aparaturii rezistente la coroziune și la presiuni înalte.

Prin numeroase cercetări fizico-chimice s-a stabilit că formarea carbamidei are loc din carbamat de amoniu. O viteză suficientă a reacției se atinge la temperatura de minimum 140 °C. La 140 °C, randamentul de carbamidă nu depășește 43%, iar la 190 °C reprezintă 52%. O influență favorabilă asupra randamentului are excesul de amoniac, față de cantitatea stoechiometrică; la un exces mare de amoniac, randamentul de carbamidă poate atinge 70—80%. Uzinele moderne lucrează, în majoritatea cazurilor, cu amoniac lichid și cu bioxid de carbon gazos.

Construcția aparaturii necesare sintezei carbamidei este dictată în special de presiunile înalte folosite, cum și de acțiunea deosebit de corosivă a substanțelor reactante, fapt care a dus la necesitatea construirii autoclavelor și a altor utilaje din oțeluri speciale, în special austenitice, cu conținut de crom, de nichel, de cupru etc. În unele uzine, autoclavele sînt căptușite cu argint, cu plumb sau cu nichel.

Într-o serie de uzine moderne, amoniacul lichid se trimite în spațiul inelar dintre peretele autoclavei și paharul de oțel introdus în ea; bioxidul de carbon gazos intră prin partea inferioară a autoclavei. Datorită acestui fapt, este supus coroziunii numai paharul introdus în autoclavă, pahar care se înlocuiește periodic; corpul autoclavei se conservă.

O altă caracteristică a procesului de sinteză a carbamidei este recircularea substanțelor neintrate în reacție, deoarece, la o singură trecere a

substanțelor prin autoclavă, se obține un randament de numai 30—40%. Aceasta duce la necesitatea instalării de pompe de recirculare și de coloane de distilare, pentru separarea carbamidei de substanțele nereacționate.

În prezent, cea mai mare importanță practică o au două scheme de sinteză a carbamidei:

1. Schema cu întrebuințarea unui exces mare de amoniac față de cantitatea stoechiometrică (pînă la 200—400%); soluția obținută, de carbamidă în amoniac lichid, se întrebuințează ca semifabricat la obținerea de îngrășăminte complexe, sau se separă de amoniac.

2. Schema cu întrebuințarea unui exces mic de amoniac. În acest caz se obține carbamida pură.

Schema de principiu a unei uzine moderne de sinteză a carbamidei este reprezentată în fig. 222. Amoniacul lichid se introduce, cu ajutorul

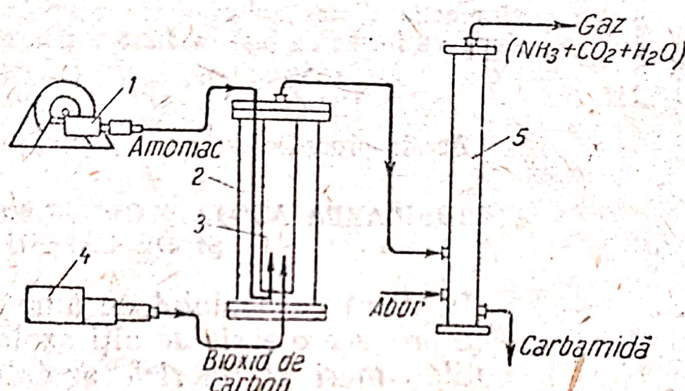


Fig. 222. Schema de fabricare a carbamidei:

1 — pompă de amoniac lichid; *2* — autoclavă; *3* — pahar de oțel (camera de reacție); *4* — compresor de bioxid de carbon gazos; *5* — coloană de distilare

pompei *1*, în autoclava *2*, pe la partea superioară, și trece în jos, prin spațiul inelar dintre peretele autoclavei și paharul *3*. Bioxidul de carbon gazos este trimis de compresorul *4* în partea inferioară a autoclavei. Pereții autoclavei se încălzesc la 140...150 °C, cu abur sau cu curent electric. Datorită efectului termic al reacțiilor de formare a carbamatului de amoniu și a carbamidei (circa 130 kcal pentru 1 kg de carbamidă), temperatura în autoclavă atinge 160...170 °C, la presiunea de 150—200 at și chiar mai înaltă. Randamentul de carbamidă atinge, în acest caz, 37—40%. Topitura lichidă, alcătuită în special din carbamidă, din carbonați de amoniu și din apă, trece din autoclavă, prin robinetul de reducere, în coloana de distilare *5*, care funcționează la presiune atmosferică. Prin introducerea aburului pe la partea inferioară a coloanei, carbamida se separă de carbamatul de amoniu neintrat în reacție; acesta se descompune, regenerînd amoniac și bioxid de carbon. Amoniacul și bioxidul de carbon pot fi recirculate în procesul de sinteză. Soluția apoasă de carbamidă se scurge prin fundul coloanei de distilare.

După una din scheme, amoniacul și bioxidul de carbon care nu au reacționat sînt evacuați din coloana de distilare și apoi sînt absorbiți în soluția apoasă de carbamidă, cu formare de amoniacați. Aceștia din urmă se întrebuințează ca îngrășăminte în stare lichidă; avînd o presiune scăzută a vaporilor de amoniac, pot fi ușor transportați în cisterne.

După o altă schemă, amoniacul și bioxidul de carbon care nu au reacționat sînt absorbiți în anumite produse petroliere și apoi sînt reintroduși în coloana de sinteză. Soluția saturată, împreună cu produsul petrolier, se distilă într-o coloană. Lichidul din coloană trece în decantoare, unde produsul petrolier se separă de soluția de carbamidă obținută și se recirculă pentru absorbția amoniacului și a bioxidului de carbon neintrați în reacție.

În fig. 223 este reprezentată una din autoclavele pentru sinteza carbamidei, construită din oțel special și căptușită cu plumb.

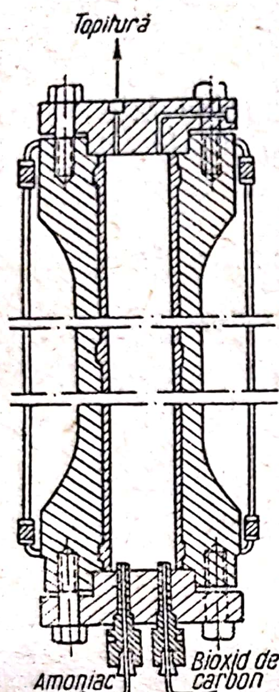
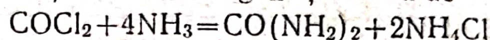


Fig. 223. Autoclavă căptușită cu plumb, pentru sinteza carbamidei

Există încă două procedee interesante de obținere a carbamidei: reacția dintre fosgen și amoniac

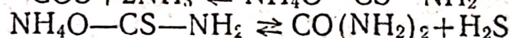


$$COCl_2 + 4NH_3 = CO(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$$

și reacția dintre amoniac și oxisulfura de carbon, la presiune, cu formarea intermediară a tiocarbamatului de amoniu:



$$COS + 2NH_3 \rightleftarrows NH_4O{-}CS{-}NH_2$$



$$NH_4O{-}CS{-}NH_2 \rightleftarrows CO(NH_2)_2 + H_2S$$

Aceste procedee nu au obținut o răspîndire largă.

4. FABRICAREA AZOTAȚILOR DE POTASIU, DE SODIU ȘI DE CALCIU

În afară de azotatul de amoniu, industria chimică produce o serie de alți azotați, dintre care, în cantități mari se fabrică azotatul de sodiu, azotatul de potasiu și azotatul de calciu.

Acești azotați se întrebuințează nu numai în agricultură, ca îngrășăminte cu acțiune rapidă, ci și în diferite domenii ale tehnicii.

Azotatul de sodiu s-a extras (timp de 100 de ani) din singurul zăcămînt natural din Chili (America de Sud), de unde se exporta în toate țările. Separarea azotatului de sodiu (din acest zăcămînt) care conține sulfați și cloruri de potasiu, de sodiu, de magneziu și de calciu, se făcea prin dizolvare în apă, în anumite condiții de temperatură, ținînd seamă de solubilitatea diferită a acestor săruri.

Dezvoltarea sintezei amoniacului și a acidului azotic a pus capăt întrebuințării, în restul lumii, a azotatului din Chili ca îngrășămînt și ca materie primă la fabricarea acidului azotic și a azotaților. În prezent, aproape în toate țările (în afară de cele americane) se întrebuințează ca îngrășămînt azotatul de sodiu obținut pe cale sintetică — prin reacția dintre oxizii de azot și soluțiile de sodă.

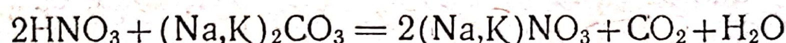
Azotatul de potasiu se întrebuințează de cîteva sute de ani la fabricarea pulberii negre și în pirotehnie. El se întrebuințează, de asemenea, la conservarea produselor de carne și la fabricarea unor sorturi de sticlă. Cu tot conținutul mare în elemente nutritive — potasiu și azot — și cu toate proprietățile fizice excelente (practic nu este higroscopic și nu se aglomerează), azotatul de potasiu nu a obținut o răspîndire largă ca îngrășămînt. Aceasta se explică prin raportul puțin favorabil dintre potasiu și azot, din punct de vedere agrochimic, ca și din motive de ordin economic. Totuși, producția lui crește.

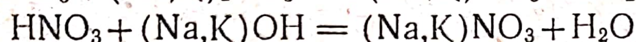
În zăcămintele naturale, azotatul de potasiu se întîlnește în cantități

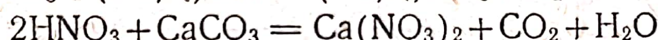
și in concentrații relativ mici; din această cauză, aproape toată cantitatea de azotat de potasiu se fabrică din acid azotic sau prin reacția de dublu schimb dintre azotatul de sodiu și clorura de potasiu.

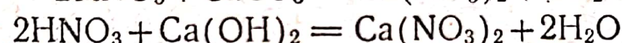
Azotatul de calciu este cunoscut nu numai sub formă de sare anhidră, ci și sub forma cîtorva cristalohidrați: $Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ etc. Cu tot conținutul relativ scăzut în azot (12,2—17,1% N) și a higroscopicității mari, azotatul de calciu este mult utilizat ca îngrășămînt, în alte țări, în ultimii 20—30 ani. Aceasta se explică prin faptul că azotatul de calciu este un îngrășămînt cu acțiune rapidă, cu care se introduce, sub formă solubilă, calciul necesar multor soluri. Prin amestecarea sau topirea azotatului de calciu cu alte săruri, higroscopicitatea lui poate fi micșorată. Întrebuințarea azotatului de calciu în scopuri industriale este redusă.

Azotații descriși mai sus se obțin, în majoritatea cazurilor, prin reacțiile dintre acidul azotic, sau oxizii de azot gazoși, cu hidroxizi alcalini sau cu carbonați alcalini, cu piatră de var sau cu lapte de var, conform uneia din următoarele scheme aproximative:

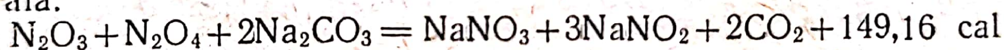

$$2HNO_3 + (Na,K)_2CO_3 = 2(Na,K)NO_3 + CO_2 + H_2O$$


$$HNO_3 + (Na,K)OH = (Na,K)NO_3 + H_2O$$


$$2HNO_3 + CaCO_3 = Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$


$$2HNO_3 + Ca(OH)_2 = Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$$

Cu oxizii de azot, reacțiile decurg mai complex; la început, gazul se dizolvă în apă; apoi, amestecul de acid azotic și acid azotos se neutralizează cu hidroxid alcalin sau cu carbonat alcalin, în urma cărui fapt, alături de azotat se obține și azotit, aproximativ după următoarea schemă generală:


$$N_2O_3 + N_2O_4 + 2Na_2CO_3 = NaNO_3 + 3NaNO_2 + 2CO_2 + 149{,}16 \text{ cal}$$

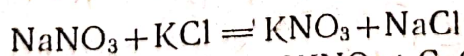
Pentru a trece azotitul în azotat, soluția obținută se supune operației de *inversiune* — tratarea cu acid azotic sau cu vapori nitroși oxidați, conținînd N_2O_4, de exemplu, conform schemei:

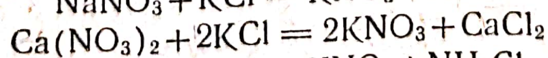

$$3NaNO_2 + 2HNO_3 = 3NaNO_3 + 2NO + H_2O - 7{,}93 \text{ cal}$$

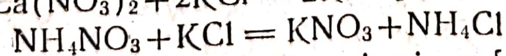
Concomitent, prin soluție se suflă aer, cu ajutorul căruia se îndepărtează oxizii de azot. Aerul ia parte, parțial, și la procesul de oxidare.

În multe fabrici de azotați, gazele reziduale, care conțin o cantitate foarte mică de oxizi de azot, sînt absorbite în soluții de hidroxizi sau în lapte de var. Absorbția acestor gaze în apă nu este economică, deoarece necesită o aparatură foarte voluminoasă. Astfel, fabricarea azotaților — iar în unele uzine și a azotiților — este un procedeu de utilizare mai completă și mai economică a gazelor diluate (v. pag. 375). Ultimele turnuri ale instalației se stropesc cu soluții de hidroxizi, iar în contracurent circulă gazele cu oxizi de azot.

O altă grupă de procedee de obținere a azotaților se bazează pe reacțiile de dublu schimb dintre azotați și cloruri (sau sulfați), conform următoarelor scheme:

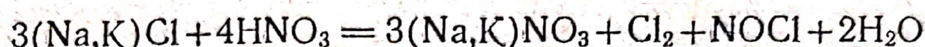

$$NaNO_3 + KCl = KNO_3 + NaCl$$


$$Ca(NO_3)_2 + 2KCl = 2KNO_3 + CaCl_2$$


$$NH_4NO_3 + KCl = KNO_3 + NH_4Cl$$

În practică, aceste reacții, cu excepția primei, se folosesc foarte rar. Separarea sărurilor obținute prin dublu schimb se realizează, în special, pe baza cristalizării la temperaturi diferite (politermice).

A treia grupă de procedee pentru obținerea azotatului de potasiu și a azotatului de sodiu se bazează pe descompunerea directă a clorurii de potasiu și a clorurii de sodiu cu acid azotic sau cu oxid de azot, conform schemei:



$$3(Na,K)Cl + 4HNO_3 = 3(Na,K)NO_3 + Cl_2 + NOCl + 2H_2O$$

Prin acest procedeu, în afară de azotați se mai obțin clor elementar și clorură de nitrozil, care prezintă interes economic. Variantele acestui procedeu au fost introduse în industrie în ultimii ani.

Răspîndirea largă a procesului de descompunere a clorurilor prezintă unele dificultăți din cauza agresivității amestecului de acid azotic și acid clorhidric față de materialele din care sînt construite aparatele și datorită utilizării incomplete a clorurii de nitrozil.

Majoritatea aparatelor întrebuințate pentru obținerea azotaților enumerați mai sus au fost descrise la alte industrii: acestea sînt, în special, turnuri de granit sau de beton, cu umplutură, pentru absorbția gazelor, sau aparate de neutralizare cu barbotare, cum și evaporatoare cu vid, cristalizoare și uscătoare.

BIBLIOGRAFIE

1. *S. I. Volfkovici, A. M. Dubovițki, N. I. Kriucikov, V. I. Orlov, N. E. Pestov,* Tehnologia îngrășămintelor cu azot, ONTI, 1935.
2. *M. E. Pozin,* Tehnologia sărurilor minerale, Editura Tehnică, 1953.
3. *A. M. Dubovițki, I. I. Kilman,* Tehnologia azotatului de amoniu, Goshimizdat, 1950.
4. *M. A. Miniovici,* Sărurile acidului azotic, Goshimizdat, 1946.
5. *N. E. Pestov,* Proprietățile fizico-chimice ale produselor în formă de granule și în formă de pulbere, Ed. Acad. de Științe a U.R.S.S., 1947.

CAPITOLUL XVI

PRELUCRAREA SĂRURILOR NATURALE PRIN REACȚII DE DUBLU SCHIMB

O grupă foarte importantă de industrii de săruri o constituie prelucrarea sărurilor naturale prin reacții de dublu schimb. Pe această cale se pot obține numeroase săruri, cum și unii acizi, baze și alți compuși.

Reacțiile de dublu schimb se realizează atît în soluții apoase, cît și între substanțe solide (prin aglomerare și topire). Separarea produselor obținute se efectuează folosind solubilitatea lor diferită sau volatilitatea unora din ele.

1. FABRICAREA FOSFAȚILOR

Fosfații alcătuiesc baza celei mai răspîndite grupe de îngrășăminte minerale. Fabricarea îngrășămintelor minerale este ramura cea mai mare a industriei chimice de bază; obținerea îngrășămintelor cu fosfor se găsește pe primul plan, față de celelalte îngrășăminte.

Producția mondială anuală (fără U.R.S.S.) a îngrășămintelor cu fosfor atinge 30 000 000 t *), a îngrășămintelor cu azot [exprimate în $(NH_4)_2SO_4$] — circa 14 000 000 t și a sărurilor de potasiu (exprimate în clorură de potasiu 25%) — circa 11 000 000 t.

Cerințele mari și mereu crescînde de îngrășăminte pentru agricultura socialistă, care aplică toate realizările științei agrobiologice înaintate, în special a agrochimiei, a determinat crearea în U.R.S.S. a unei industrii mari de îngrășăminte minerale, pe baza zăcămintelor imense, recent descoperite și exploatate, de materii prime pe bază de fosfați și de săruri de potasiu; în raport cu aceste rezerve, U.R.S.S. ocupă primul loc în lume.

Importanța fabricării îngrășămintelor minerale crește, datorită sarcinilor mari ale agriculturii din U.R.S.S., în vederea măririi recoltelor tuturor culturilor. Directivele celui de-al XIX-lea Congres al P.C.U.S. trasează cel mai înalt ritm de dezvoltare în acest domeniu al industriei chimice și anume creșterea producției cu 88% în cursul planului cincinal. În construcția fabricilor de îngrășăminte minerale se prevede crearea de baze care să asigure dezvoltarea producției în anii următori.

Importanța acidului fosforic pentru viața plantelor a fost lămurită abia în deceniul 1830—1840, adică după 150 ani de cînd s-a descoperit fosforul

---

*) Producția mondială anuală a superfosfatului a fost, pînă la cel de-al doilea război mondial, de 17 000 000 t; cea de făină Thomas — de 5 000 000 t, cea de făină de fosforite — de 1 500 000 t și cea de alte îngrășăminte — de circa 1 000 000 t.

elementar (anul 1669). În anul 1766 s-a stabilit că fosfatul de calciu este componentul de bază al oaselor. În anul 1840, Liebig a propus să se prelucreze oasele cu acid sulfuric, pentru transformarea fosfatului tricalcic, care în sol se descompune greu, în fosfat monocalcic, solubil în apă, ușor asimilat de plante. Aceasta descoperire a fost începutul dezvoltării industriei de îngrășăminte minerale.

Primele experiențe în legătură cu întrebuințarea îngrășămintelor minerale în Rusia datează de la mijlocul secolului al XVIII-lea. Academicianul V. Severghin a publicat în anul 1809 „Discuții despre mineralogia economică, cu unele observații în legătură cu pămînturile (minereurile) care corijează solul". În această lucrare, ca și în lucrările ulterioare, Severghin amintește de fosfații de calciu naturali-fosforite, apatite, cum și despre oase. Primele comunicări privitoare la descoperirea în Rusia a zăcămintelor de fosforite au apărut în anul 1781 — despre zăcămintele din apropiere de Kursk (în acel timp, aceste fosforite se întrebuințau la pavarea drumurilor), și în anul 1810 — despre zăcămintele din fosta gubernie Podolsk (Ucraina).

Cercetările geologice ale zăcămintelor de fosforite au fost începute în anul 1870, totuși ele nu au obținut dezvoltarea cuvenită. Începînd din anul 1908, aceste lucrări au fost executate din nou, pe o bază mai largă, de către comisia pentru studiul fosforitelor rusești, de pe lîngă Academia agricolă „Petrovsk" (actualmente „Timiriazev"), sub conducerea prof. I. V. Samoilov. În Rusia, prima fabrică de superfosfat a început să funcționeze în anul 1868, în orașul Kovno (actualmente Kaunas, R.S.S. Lituaniană).

În anul 1866, D. I. Mendeleev a propus să se organizeze experiențe sistematice în legătură cu întrebuințarea îngrășămintelor în diferite condiții de soluri și climă, după un plan detaliat, elaborat de el. În anii următori, aceste experiențe au fost efectuate sub conducerea lui D. I. Mendeleev; ele au servit ca început al lucrărilor experimentale, care s-au transformat în lucrări planificate, desfășurate pe scară largă abia după Marea Revoluție Socialistă din Octombrie.

La sfîrșitul secolului al XIX-lea, în Rusia au apărut cîteva zeci de întreprinderi mici, pentru prelucrarea oaselor, și peste 10 fabrici mici de superfosfat, care au prelucrat în special oasele, fosforitele de calitate superioară din Podolsk și cele din import. În anul 1908, la Academia Agricolă „Petrovsk", prof. D. N. Preanișnikov a început experiențele sistematice în legătură cu prelucrarea chimică a fosforitelor rusești în superfosfat și în îngrășăminte concentrate. Experiențele au fost efectuate în decurs de circa 10 ani și au arătat posibilitatea utilizării practice a acestei materii prime.

În anul 1926, în urma expedițiilor Academiei de Științe a U.R.S.S., făcute de A. E. Fersman și A. N. Labunțov, și a construcției căii ferate din Murmansk, s-au descoperit zăcămintele cele mai mari din lume de minereuri apatito-nefelinice, în peninsula Kola (Hibinî), care au fost explorate și studiate, ca materie primă pentru industria de îngrășăminte minerale, de către Institutul pentru îngrășăminte. În anul 1930 s-a început exploatarea minei de apatit și a intrat în funcțiune fabrica de preparare prin flotație. De atunci, concentratul de apatit a început să se întrebuințeze pe scară largă ca materie primă de calitate superioară.

În anul 1936 au fost descoperite zăcămintele mari, stratificate, de fosforite din Kazahstanul de Sud, în munții Kara-Tau.

Fabricile mici de superfosfat, existente în Rusia pînă la Revoluția din Octombrie, produceau anual, în total, circa 50 000 t de superfosfat, în special din fosforite importate. După Revoluție, în U.R.S.S. s-au construit foarte multe uzine foarte mari, care lucrează exclusiv cu materia primă sovietică.

În decursul planurilor cincinale staliniste, în U.R.S.S., s-au elaborat o serie de procese de prelucrare în superfosfat, îngrășăminte concentrate și complexe a materiei prime fosfatice naționale (academicianul E. V. Brițke și alții).

Materii prime pe bază de fosfor

Materiile prime principale pentru fabricarea îngrășămintelor cu fosfor sînt fosforitele, apatitul, minereurile de fier cu conținut de fosfor *) și oasele. Componentul principal al acestor materii prime (în afara minereurilor de fier) este fluorapatitul $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ sau fosfatul tricalcic $Ca_3(PO_4)_2$.

Minereurile de apatit sînt în special roci eruptive. Ele au o structură macrocristalină. Majoritatea zăcămintelor de fosforite au origine organogenă sau sedimentară. Particulele acestor fosforite sînt fin dispersate și, în majoritatea cazurilor, au structura amorfă-coloidă. In scoarța pămîntului, fosforitele se găsesc fie sub formă de concrețiuni de diferite forme și culori (așa-numitele zăcăminte de concrețiune), fie sub formă de strate (denumite zăcăminte stratificate).

Oasele animalelor se întrebuințează în industria fosfaților (în special după extragerea din ele a grăsimii și cleiului) sub formă de făină de oase măcinată și uscată.

Minereurile de apatit și de fosforite sînt impurificate cu alte minerale. De exemplu, minereurile de apatit conțin următoarele impurități: nefelin $n(Na,K)_2Al_2Si_2O_8 \cdot mSiO_2$ titano-magnetit $Fe_2O_3 \cdot FeTiO_3$, egirin $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$ etc. Fosforitele sînt de obicei impurificate cu argilă, cu nisip, cu glauconit $(Na,K)_2O \cdot nR_2O_3 \cdot 4SiO_2$, cu limonit $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$, cu pirită FeS_2 etc. Impuritățile de $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ reduc conținutul în fosfor al materiei prime și îngreunează, parțial, prelucrarea ulterioară a mineralelor cu fosfor. Dintre impurități fac parte oxizii de fier și de aluminiu, în parte silicea etc. Din această cauză, minereurile apatito-nefelinice și cele de fosforite, înainte de prelucrarea chimică se supun preparării pe cale uscată sau umedă, iar unele se supun flotației.

Condiții mai severe cu privire la compoziția materiei prime se cer în cazul descompunerii cu acizi a fosforitelor (în superfosfat și îngrășăminte concentrate). Condiții mai puțin severe se cer materiei prime prelucrate prin procedeele de distilare termică a fosforului. In multe cazuri se lucrează cu minereu neîmbogățit.

In tabela 35 este redată compoziția minereurilor fosforitice și apatitice din zăcămintele cele mai mari, în exploatare, ale Uniunii Sovietice și ale altor țări. Pentru comparație, în tabelă se indică analizele minereurilor preparate și nepreparate.

Din tabela 35 rezultă că materia primă pe bază de fosfați de calitatea cea mai bună din U.R.S.S. este apatitul flotat din zăcămîntul Hibinî din peninsula Kola. Fosforitele din Kara-Tau — în Kazahstanul de Sud — conțin o cantitate mare de carbonați de calciu și de magneziu, care îngreunează prelucrarea lor cu acizi. Restul de zăcăminte de fosforite din U.R.S.S. se caracterizează printr-o calitate mai slabă. Pentru prelucrarea cu acizi, aproape toate aceste fosforite necesită o preparare prealabilă, în special pentru îndepărtarea compușilor fierului și ai aluminiului, iar din unele și pentru îndepărtarea carbonaților.

Pînă la Marea Revoluție Socialistă din Octombrie, zăcămintele de fosforite explorate din Rusia reprezentau cîteva milioane de tone. In urma explorărilor geologice executate după Revoluție, rezervele cercetate reprezintă miliarde de tone.

Așezarea geografică a acestor zăcăminte de fosfați, față de o serie de raioane agricole care consumă îngrășăminte, nu este destul de favorabilă, astfel încît o mare cantitate de materie primă cu fosfor se transportă la distanțe mari. In legătură cu aceasta, este actuală dezvoltarea producției de îngrășăminte concentrate, pentru eliberarea căilor de comunicații de transportul cantităților mari de material steril (balast) și pentru reducerea cheltuielilor de transport.

---

*) La elaborarea fontei fosforoase din minereurile de fier, cum și la prelucrarea fontei în oțel, se obține o zgură care este un îngrășămînt valoros, numit făina Thomas.

Tabela 35

Compoziția fosfaților din cele mai importante zăcăminte sovietice și străine (în % de greutate)

Zăcămînt	Conținutul, în %			
	P_2O_5	$(Al, Fe)_2O_3$	CO_2	F
U.R.S.S.				
Apatită din Hibinî, flotată	38,8—40,2	2,5—0,7	—	3,0—3,2
Minereu apatito-nefelinic din Hibinî, nepreparat	20,8—34,6	15,8—7,5	—	1,0—1,8
Fosforite din Kara-Tau, nepreparate	24,0—30,0	2,0—3,5	5,0—10,0	2,5
Fosforite din Viatka, flotate	28,0—28,3	3,7—4,6	5,6—6,8	2,7—3,2
Fosforite din Viatka, nepreparate, (spălate)	23,5—26,0	6,1—8,8	4,4—5,0	2,5—3,0
Fosforite de Egorievsk, flotate	27,5—31,0	4,9—5,5	4,5—5,3	2,7—3,0
Fosforite din Egorievsk, (orizonturile Portland și Reazan), nepreparate (spălate)	21,2—23,7	9,7—13,2	4,1—5,3	2,0—2,6
Fosforite de Aktiubinsk, flotate	25,0—26,0	2,1—3,1	4,5—5,5	2,9—3,2
Fosforite de Aktiubinsk, nepreparate (spălate)	17,5—19,0	2,5—3,5	3,6—4,2	2,4—2,6
Africa de Nord				
Fosforite de Maroc	29,1—35,0	1,3—0,7	2,5—2,9	2,1—2,6
Fosforite de Algeria	28,5—33,7	1,9—1,4	4,4—5,0	2,3—2,6
Făină de oase	30—34	—	circa 1	2—4

Clasificarea procedeelor de prelucrare a fosfaților. Procedeele existente de prelucrare chimică a materiei prime fosfatice în îngrășăminte fosfatice și în alți fosfați (inclusiv obținerea produselor intermediare, adică a fosforului și a acidului fosforic) pot fi reduse la patru grupe:

1. Sublimarea termică a fosforului, cu prelucrarea lui în acid fosforic, în îngrășăminte concentrate, în săruri și în compuși ai fosforului.

2. Descompunerea acidă a fosfaților, cu ajutorul acizilor anorganici, ca: acidul sulfuric, clorhidric, azotic și fosforic, în urma căreia se obțin acid fosforic, îngrășăminte și diferiți fosfați.

3. Descompunerea alcalină a fosfaților prin aglomerarea și topirea lor cu săruri de potasiu, de sodiu, de magneziu etc., în urma cărui tratament se obțin îngrășăminte conținînd P_2O_5 solubil în acid citric — așa numiții termofosfați și fosfați topiți. În această grupă intră zgurile cu fosfor, între care și făina Thomas, produs secundar rezultat la fabricarea oțelului din minereuri de fier care conțin fosfor.

4. Diferite procedee de descompunere a fosfaților: tratarea cu abur la temperaturi înalte, pentru îndepărtarea fluorului, descompunerea electrochimică în soluții și în topituri de săruri, tratarea cu clor, disocierea termică în vid, cu distilarea P_2O_5, tratarea cu bioxid de sulf gazos, cu oxizi de azot etc.

Din clasificarea de mai sus rezultă că fosforul elementar se obține numai prin procedee termice, iar acidul fosforic poate fi obținut atît prin procedeele acide, cît și prin cele termice.

Prin procedeele termice de obținere a acidului fosforic rezultă produse mult mai pure și mai concentrate decît prin procedeele acide. Cu ajutorul acestor procedee se poate obține un acid indicat pentru fabricarea produse-

lor alimentare, a reactivilor, a preparatelor farmaceutice şi a altor produse. Afară de aceasta, procedeele termice permit să se utilizeze o materie primă de calitate mai slabă.

Îngrăşămintele cu fosfor

Fosforul, alături de azot şi de potasiu, este unul dintre cele mai importante elemente pentru nutriţia plantelor, ocupînd un loc special printre elementele minerale: el se acumulează într-un grad considerabil în seminţe, în timp ce alte elemente minerale se acumulează în special în tulpină, frunze şi în rădăcini. Fosforul şi azotul sînt componenţii principali ai protoplasmei, participă la diferitele transformări ale substanţei organice, în procesele de diviziune şi de înmulţire a vietăţilor şi intră în compoziţia regulatorilor biochimici ai proceselor vitale: a fermenţilor, a hormonilor şi a vitaminelor. Din această cauză, îngrăşămintele cu fosfor, alături de alte elemente nutritive, nu numai că măresc recolta, ci şi îmbunătăţesc mult calitatea produselor agricole (conţinutul în zahăr al sfeclei, în amidon al cartofilor, rezistenţa fibrei de bumbac etc.).

O mare parte din cantitatea de fosfor din sol este extrasă cu recolta şi numai o mică parte se reîntoarce în sol, cu bălegarul. Din această cauză, introducerea în sol a îngrăşămintelor cu fosfor are o importanţă foarte mare. Pentru 1 ha de suprafaţă însămînţată, se introduc 45—90 kg de îngrăşăminte cu fosfor (exprimate în P_2O_5) *). Această normă variază mult, în funcţie de tipul de sol, de culturile agricole, de condiţiile climatice, de forma îngrăşămintelor cu fosfor şi de aceea a îngrăşămintelor însoţitoare, cum şi de procedeele de introducere a lor în sol.

Sarcinile principale ale tehnologiei îngrăşămintelor cu fosfor constau în următoarele:

1. Transformarea sărurilor acidului fosforic conţinute în fosfaţii naturali, neasimilabile sau greu asimilabile de către plante, în săruri uşor asimilabile sau în forme denumite „mobile“. Această problemă poate fi realizată, parţial, prin procedee mecanice, însă, în special, prin procedee chimice. Dintre procedeele mecanice face parte măcinarea fină a fosfaţilor naturali, care uşurează asimilarea P_2O_5 de către plante în solurile acide (podzolice, de turbă); acizii organici din sol descompun fosforitul. Din cea de-a doua grupă fac parte procedeele de descompunere a fosfaţilor naturali cu acizi minerali şi cu baze, cum şi procesele termice de prelucrare a lor. Pînă în prezent procedeele acide de prelucrare a fosfaţilor sînt cele mai răspîndite în industria îngrăşămintelor.

2. Îndepărtarea componenţilor dăunători şi inutili ai materiei prime, mărind astfel concentraţia în P_2O_5 a îngrăşămîntului. Obţinerea de îngrăşăminte concentrate micşorează cheltuielile de ambalare, de depozitare şi de transport, şi reduce cheltuielile necesitate de introducerea îngrăşămintelor în sol. Toate acestea au o importanţă foarte mare pentru Uniunea Sovietică, unde îngrăşămintele se transportă la distanţe mari. Această problemă se rezolvă prin procedeele de îmbogăţire a materiei prime, cum şi prin procedeele chimice şi termice de prelucrare a ei.

3. Combinarea acidului fosforic din îngrăşămînt cu un cation care este, de asemenea, folositor plantelor (de exemplu cu amoniul, cu potasiul, cu

*) În practica agricolă, cantitatea de elemente nutritive din îngrăşămintele cu fosfor se apreciază după conţinutul în P_2O_5, cu indicaţia gradului lor de solubilitate (solubile în apă, solubile în acid citric etc.).

magneziul), sau care ameliorează proprietățile solurilor prin schimbarea acidității lor fiziologice, a structurii etc. (de exemplu, calciul și magneziul).

4. Obținerea îngrășămîntului sub formă granulată sau sub formă de sare uscată, nehigroscopică, care nu se descompune și nu se aglomerează. Îngrășămintele cu fosfor, granulate, se păstrează și se transportă ușor și se introduc fără greutate în sol; afară de aceasta, în majoritatea solurilor eficacitatea fosfaților solubili în apă se mărește. În legătură cu aceasta, în directivele celui de-al XIX-lea Congres al P.C.U.S. se prevede creșterea producției de îngrășăminte sub formă granulată.

Clasificarea îngrășămintelor cu fosfor. Prin neutralizarea acidului fosforic cu fosfați naturali, cu var, piatră de var, amoniac, săruri de potasiu, de sodiu sau cu alte săruri, pot fi obținuți următorii fosfați (îngrășăminte):

Fosfatul monocalcic $CaH_4(PO_4)_2$ — componentul principal al *superfosfatului* simplu și dublu.

Fosfatul dicalcic $CaHPO_4$ — îngrășămînt denumit *precipitat.*

Fosfatul mono- și diamonic, $NH_4H_2PO_4$ și $(NH_4)_2HPO_4$ — îngrășăminte care pe scurt se numesc *amofos* *).

Fosfații de potasiu: KH_2PO_4 și K_2HPO_4.

Fosfații de sodiu: NaH_2PO_4, Na_2HPO_4 și Na_3PO_4, avînd întrebuințări diferite — în calitate de fosfați de nutriție, de prafuri de copt, de detergenți, de produse pentru epurarea apei etc.

Fosfații de mangan, de fier și de zinc sînt întrebuințați ca mijloace de protecție a metalelor împotriva coroziunii (sub formă de pelicule protectoare subțiri).

În afară de ortofosfați, în tehnică, iar în ultimul timp și în agricultură, încep să se întrebuințeze pe scară din ce în ce mai largă metafosfații și, în cantități mici, pirofosfații de calciu, de sodiu și de potasiu.

În funcție de felul în care ele leagă P_2O_5, îngrășămintele cu fosfor se împart în următoarele grupe:

1. Solubile în apă; din aceasta grupă fac parte superfosfații (simplu și dublu**), fosfații de amoniu, de potasiu, de sodiu etc.

2. „Asimilabile“ de plante sau solubile în acid citric și în citrat, respectiv conținînd fosfați solubili în soluție amoniacală de citrat de amoniu (soluție de citrat sau reactivul lui Peterman) sau în soluție de acid citric 2%. Aceste noțiuni convenționale se aplică în practica agrochimică pentru aprecierea îngrășămintelor, care, din punct de vedere al gradului de solubilitate, se găsesc între fosfații solubili și cei insolubili. Dintre îngrășămintele cu fosfor „asimilabile“ fac parte „precipitatul“ (fosfatul dicalcic), făina Thomas și alte zguri cu conținut de fosfor, cum și produsele de aglomerare și de topire a fosfaților cu alcalii, de exemplu cu sodă.

3. Fosfați „insolubili“, adică fosfații care se dizolvă numai în acizi minerali puternici; se numesc, convențional, „insolubili“. Din această grupă fac parte fosforitele, apatitele, oasele de animale etc. Gradul lor de asimilare de către plante este redus; fosforitele și oasele se asimilează relativ ușor numai în solurile acide; gradul de asimilare al P_2O_5 din apatite este mai mic decît al celui din fosforite, iar cel al acestora din urmă — mai redus decît al celui din făina de oase.

---

*) Fosfații de amoniu se întrebuințează și în tehnică — în calitate de substanțe ignifuge, în industria alimentară etc.

**) În unele țări, superfosfatul dublu poartă denumirea de superfosfat triplu, deoarece conține de circa trei ori mai mult P_2O_5 decît superfosfatul simplu.

În funcţie de conţinutul în element nutritiv, îngrăşămintele cu fosfor se pot împărţi, convenţional, în îngrăşăminte cu concentraţie mică (pînă la 20% P_2O_5), cu concentraţie medie (20—30% P_2O_5) şi cu concentraţie mare (peste 30% P_2O_5). Din primele fac parte superfosfatul simplu, făina Thomas, unele calităţi de făină fosforitică; din îngrăşămintele cu concentraţie medie fac parte superfosfatul îmbogăţit şi unele feluri de zguri cu fosfor; îngrăşăminte cu concentraţie mare sînt superfosfatul dublu, precipitatul, amofosul etc.

Fabricarea superfosfatului

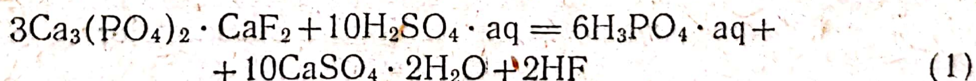
Cea mai mare parte a îngrăşămintelor cu fosfor se obţine, pînă în prezent, cu ajutorul procedeelor acide de descompunere a fosfaţilor naturali şi a oaselor (după degresarea lor şi după extragerea cleiului).

Pentru descompunerea fosfaţilor se întrebuinţează în special acidul sulfuric şi, într-un grad mai redus, acidul azotic sau clorhidric.

Spre deosebire de procedeele termice, prin descompunerea acidă a fosfaţilor se poate obţine direct îngrăşămîntul finit — superfosfatul simplu. Fabricarea superfosfatului simplu, prin descompunerea fosfaţilor cu ajutorul acidului sulfuric, este o industrie din cele mai simple şi mai larg răspîndite, avînd o istorie de peste 100 de ani.

Procesul de fabricaţie a superfosfatului constă în amestecarea fosfatului măcinat, cu acid sulfuric, urmată de întărirea amestecului obţinut. Astfel, acidul sulfuric, cum şi toţi componenţii materiei prime cu fosfor, cu excepţia unei părţi din produsele gazoase (CO_2,HF,SiF_4) şi a unei cantităţi oarecare de vapori de apă, degajată în procesul de fabricaţie, rămîn în produsul fabricat. Din aceasta cauză, fabricarea superfosfatului duce la obţinerea unui produs cu concentraţie mică, al cărui conţinut în P_2O_5 este aproape de două ori mai mic decît cel al materiei prime.

La descompunerea cu acid sulfuric a fosfaţilor, în scopul obţinerii acidului fosforic, se pune problema de a se separa P_2O_5 de CaO, combinat de acesta, şi de impurităţile conţinute în materia primă. În cazul acesta, fosfatul se descompune cu o cantitate mai mare de acid sulfuric. Reacţia decurge conform ecuaţiei:



$$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 10H_2SO_4 \cdot aq = 6H_3PO_4 \cdot aq + 10CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2HF \quad (1)$$

La fabricarea superfosfatului, fosfatul natural (fluor apatitul) se descompune cu o cantitate mai mică de acid sulfuric, conform ecuaţiei:



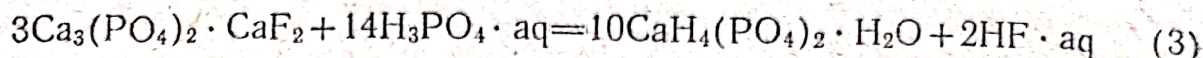
$$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 7H_2SO_4 \cdot aq = 3CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O + 7CaSO_4 + 2HF \quad (2)$$

Din ecuaţia (2) rezultă că superfosfatul constă în special din $CaH_4(PO_4)_2$ şi $CaSO_4$; în afară de aceasta, el conţine toate impurităţile din materia primă cu fosfor.

Reacţia (2) reprezintă rezultatul final al procesului de fabricare a superfosfatului. În realitate, descompunerea decurge cel puţin în două trepte.

În prima treaptă are loc reacţia eterogenă, la suprafaţa particulelor de fosfat; din această cauză, la începutul procesului trebuie să existe un exces de acid sulfuric, în comparaţie cu cantitatea stoechiometrică conform ecuaţiei (2), şi reacţia decurge conform ecuaţiei (1).

În cea de a doua treaptă, acidul fosforic format reacționează cu partea nedescompusă a apatitului, conform ecuației:



$$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 14H_3PO_4 \cdot aq = 10CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O + 2HF \cdot aq \qquad (3)$$

Datorită faptului că procesul este exotermic, avînd loc la temperatură de peste 100 °C, se produce cristalizarea $CaSO_4$ și a $CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O$, cu evaporarea apei și, deci, produsul se întărește. Cercetările roentgenografice și fizico-chimice *) au arătat că în prima treaptă cristalizează $CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$, iar în cea de-a doua treaptă o mare parte din ghips trece în anhidrit $CaSO_4$. O mare parte din fluor se volatilizează, în special sub formă de tetrafluorură de siliciu, deoarece acidul fluorhidric degajat reacționează cu bioxid de siliciu conținut în fosfatul natural.

Prezența impurităților în materia primă cu fosfor influențează foarte mult procesul de descompunere cu ajutorul acidului. La obținerea superfosfatului, impuritățile din materia primă reduc conținutul în P_2O_5 al produsului finit. Din această cauză, de exemplu, din fosforitele de Viatka, ce conțin pînă la 26% P_2O_5, se obține greu un superfosfat cu conținut de peste 13,5% P_2O_5 asimilabil, în timp ce din apatitele flotate, care conțin pînă la 40% P_2O_5, se obține un superfosfat conținînd pînă la 19—20% P_2O_5 asimilabil, iar în cazul superfosfatului granulat — pînă la 21%.

Prezența impurităților nestabile (carbonat de calciu glauconit, nefelin) în materia primă, duce la un consum mărit de acid sulfuric, ceea ce scumpește fabricara superfosfatului și a acidului fosforic.

Prezența oxizilor de fier în fosfații naturali, în care P_2O_5 este combinat sub formă de săruri $FeH_3(PO_4)_2 \cdot 2^1/_2H_2O$ și $FePO_4 \cdot 2H_2O$ și care P_2O_5 se găsește în forma solubilă în citrat, este deosebit de dăunătoare. În timpul înmagazinării superfosfatului în depozite, conținutul în acid fosforic liber scade, datorită formării și separării fosfaților de fier. Astfel, oxizii de fier duc la micșorarea conținutului în P_2O_5 solubil în apă. Acest proces se numește *retrogradarea* P_2O_5.

Din cele expuse mai sus rezultă importanța mare a îmbogățirii fosfaților naturali, care trebuie îndreptată nu numai pe calea măririi conținutului în P_2O_5, ci și pe calea reducerii conținutului relativ în sescvioxizi (în special Fe_2O_3), în produsele concentrate.

În ultimii ani, tehnologia fabricării superfosfatului s-a perfecționat considerabil: uzinele noi se construiesc după procedee continue de producție; o parte din uzinele vechi, care lucrează după schema discontinuă, se reutilizează, realizîndu-se amestecarea continuă a substanțelor de reacție, în scopul intensificării și îmbunătățirii producției. O mare parte din produse se fabrică sub formă de superfosfat granulat.

Schema discontinuă de fabricare a superfosfatului. Prima operație este aducerea pulberii de fosfat fin măcinat, cu ajutorul unui sistem de transportoare elicoidale și de elevatoare, în silozuri de depozitare, de unde se trimite la cîntărire. Porțiunea cîntărită de făină fosfatică se introduce într-un cazan cu agitator. Concomitent, în cazan se toarnă un anumit volum, calculat, de acid sulfuric, măsurat automat sau semiautomat (concentrația acidului, în funcție de materia primă, este de obicei 62—68% H_2SO_4). După o agitare atentă, de scurtă durată (1—2 min), amestecul, sub formă de masă semifluidă, se trece din cazan în camera de maturizare; camera este calculată pentru 50—110 „coaceri". După umplerea camerei, superfosfatul se maturizează un timp oarecare (20—30 min) la temperatura de

*) A. P. Belopolski și M. L. Cepelevețki.

100 ... 120 °C, adică se transformă într-o masă solidă, poroasă asemănătoare întrucîtva; prin structura ei, cu aspectul pîinii (porii se formează în urma degajării bioxidului de carbon, a gazelor cu conținut de fluor, cum și a vaporilor de apă). După terminarea procesului de maturizare, superfosfatul se descarcă din cameră cu un aparat special și se transportă în depozit.

Gazele și vaporii, care se degajă la descompunerea fosfatului, sînt aspirați din cazanul de amestecare și din camera de maturizare, cu ajutorul unui ventilator, și trec într-o instalație specială, pentru absorbția compușilor fluorului.

În depozit, superfosfatul se păstrează în grămezi mari, cu înălțimea pînă la 6—7 m. Aici are loc o maturizare lentă, suplimentară, a superfosfatului; din această cauză, superfosfatul se păstrează în depozit timp de 10—20 zile, în funcție de felul materiei prime de fosfor și norma de acid consumat pentru descompunere. Procesul de întărire a superfosfatului, în cameră, constă în cristalizarea treptată a $CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O$ din soluția suprasaturată în acid fosforic și în cristalizarea $CaSO_4$.

Reacția dintre fosfatul inițial și acidul fosforic decurge cu o viteză care scade treptat; din această cauză, superfosfatul proaspăt preparat conține acid fosforic liber și fosfat nedescompus. Numai o depozitare relativ îndelungată a superfosfatului duce, practic, la descompunerea completă (95—96%) a fosfatului inițial.

Superfosfatul din camere se taie în straturi subțiri. La încărcarea în grămezi, el se împrăștie sau se pulverizează cu ajutorul unor aparate speciale, iar în timpul depozitării se dă, uneori, la lopată. Aceasta favorizează evaporarea umidității și cristalizarea mai bună a produsului.

La prelucrarea apatitului flotat, fabricile obțin un superfosfat conținînd 19—20% P_2O_5; aciditatea liberă nu depășește 5,5%, iar umiditatea este de maximum 15%. Superfosfatul din fosforitele de Kara-Tau conțin pînă la 13—14% P_2O_5.

Pentru ameliorarea proprietăților fizice ale superfosfatului, i se adaugă cantități mici de făină de oase sau de făină fosforitică, de piatră de var, de dolomită etc. Adaosurile neutralizează aciditatea liberă a produsului. În cazul neutralizării cu amoniac a acidului liber se realizează nu numai ameliorarea proprietăților fizice ale superfosfatului, ci și îmbogățirea lui în azot (pînă la 2—3%). În acest caz, H_3PO_4 și $CaH_4(PO_4)_2$ se transformă în $NH_4H_2PO_4$ și $CaHPO_4$; produsul capătă o duritate mare. În cazul cînd neutralizarea se face cu soluție amoniacală de azotat de amoniu sau de carbamidă, conținutul în azot al acestui superfosfat cu amoniac poate atinge 6—7%.

Aparatura de reacție a unei fabrici de superfosfat constă, în special, din cazane pentru amestecarea cu acid a făinii de fosfat, din camere pentru maturizarea produsului și din depozit, care, în acest caz, are un rol tehnologic; în depozit se produce maturizarea finală a superfosfatului.

În procesul de producție discontinuă, amestecătorul se prezintă sub forma unui cazan vertical cu pereți groși, acoperit cu un capac prin care trece axul agitatorului cu palete orizontale. La partea inferioară, cazanul este înzestrat cu un gît acoperit cu o supapă; prin gît, masa amestecată este golită în cameră. Capacitatea cazanului este de 1,5—1,8 t de superfosfat. Cu ajutorul a două cazane de acest tip, o cameră cu capacitatea de 200 t superfosfat se încarcă în decurs de două ore.

Se întrebuințează, de asemenea, amestecătoare cilindrice, cu racleți, care se rotesc în jurul axei orizontale.

Pînă în ultimul timp, majoritatea amestecătoarelor funcționau discontinuu. În prezent, într-o serie de uzine s-au montat amestecătoare cu funcționare continuă, alcătuite din două sau din trei cazane legate în serie, sau din cazane și amestecătoare orizontale. Amestecarea continuă permite automatizarea și intensificarea procesului de fabricație a superfosfatului, cum și trecerea la producția continuă. Astfel, se îmbunătățesc atît condițiile igienice de muncă, cît și calitatea produsului.

Drept camere pentru „maturizarea" superfosfatului se întrebuințează aparate de tipuri foarte variate. O răspîndire largă a obținut camera sistem Beskov. Această cameră (fig. 224) este alcătuită dintr-un vagon, ai cărui

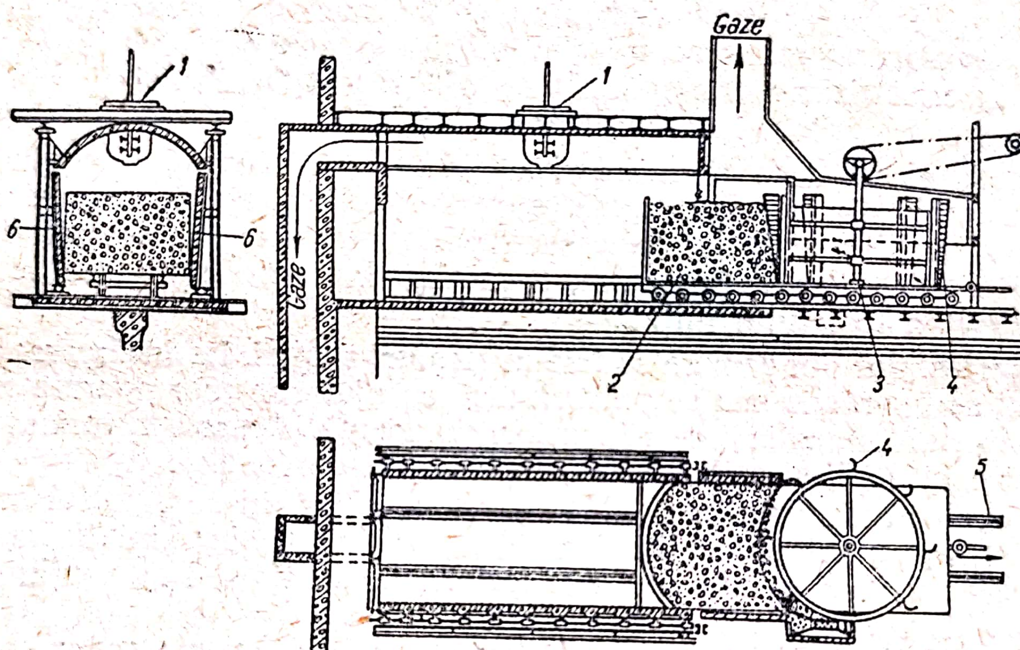


Fig. 224. Schema procesului discontinuu de fabricare a superfosfatului, în camera Beskov:

1 — cazan; 2 — cameră vagon; 3 — carusel; 4 — cuțite; 5 — șine; 6 — pereții camerei

pereți laterali sînt ficși; ei se pot deplasa numai puțin de la poziția verticală, cu ajutorul unor mecanisme speciale cu came. Camera este acoperită cu un tavan boltit, fix. În această cameră intră o platformă, montată pe 15—30 osii cu cîte două roți, care se deplasează pe șine. Pe platformă se fixează rigid peretele posterior al vagonului. Peretele din față al vagonului este alcătuit dintr-o ușă cu două canaturi.

Înainte de încărcarea camerei cu masa de superfosfat, platforma se introduce în cameră, pereții laterali se fixează (în poziție verticală), ușile se închid cu un închizător special sau cu grinzi dublu T cu șuruburi de strîngere. După aceasta, vagonul reprezintă o cameră închisă ermetic.

Cazanul pentru amestecarea substanțelor (uneori, două cazane) se fixează în tavanul camerei, astfel încît masa de superfosfat, care iese din el, cade pe platforma vagonului și se răspîndește uniform pe toată suprafața ei, umplînd, treptat, tot vagonul.

Pentru evacuarea gazelor formate de descompunerea fosfaților, camera este înzestrată cu o conductă de gaze; gazele se aspiră cu ajutorul unui ventilator.

După terminarea încărcării camerei și după întărirea masei de superfosfat, ușile vagonului se deschid, pereții laterali se îndepărtează puțin, iar platforma, împreună cu masa de superfosfat de pe ea, se trece încet, cu ajutorul unui troliu și al unui cablu de oțel, spre aparatul de descărcare. Tăierea superfosfatului se face cu așa-numitul „carusel" *3*, care constă dintr-un ax vertical, legat, cu tiranți metalici, de două benzi. De obezi se fixează 6 pînă la 12 nervuri verticale înzestrate cu cuțite de oțel. În timpul rotației caruselului (5—12 rot/min), cuțitele taie superfosfatul, strat după strat (grosimea stratului de superfosfat tăiat într-o rotație este de 7—15 mm). Superfosfatul tăiat cade pe platformă, este luat de paletele caruselului și trecut pe transportorul cu bandă, care îl duce la depozit. Astfel, concomitent cu tăierea, are loc și măcinarea superfosfatului.

Camerele se construiesc de diferite capacități, de la 60 pînă la 200 t superfosfat.

În uzinele din U.R.S.S. se întrebuințează și camere cilindrice fixe, descărcate cu ajutorul unei freze mobile speciale. În unele țări se întrebuințează camere care reprezintă gropi mari de beton, cu secțiune pătrată, cu capacitatea pînă la 500 t; din aceste gropi, superfosfatul este scos cu ajutorul lopeților mecanice acționate de macarale.

Camerele descrise mai sus funcționează discontinuu. În ultimii ani se întrebuințează, pe scară din ce în ce mai largă, camere de diferite tipuri, cu funcționare continuă.

Schema de fabricare continuă a superfosfatului. Realizarea procesului continuu de obținere a superfosfatului permite ușurarea considerabilă și îmbunătățirea condițiilor de muncă, mărirea productivității muncii și obținerea unor produse de calitate mai bună. Experiența fabricării superfosfatului în U.R.S.S. prin metoda continuă confirmă avantajele ei considerabile față de fabricarea prin metoda discontinuă. Din această cauză, fabricile noi de superfosfat se utilează cu camere cu funcționare continuă, iar în majoritatea fabricilor existente se instalează aparatură pentru amestecarea și încărcarea continuă a substanțelor în camerele de maturizare care funcționează discontinuu.

În fig. 225 este reprezentat unul din tipurile de cameră cu funcționare continuă, care în prezent se întrebuințează pe scară relativ largă. Această cameră este compusă dintr-un corp cilindric vertical *1* din beton armat, cu fundul din beton; corpul se rotește în jurul unui cilindru gol fix *2* de fontă, montat concentric în interiorul camerei. De acest cilindru se leagă o placă fixă *3* de fontă, îndoită în formă de arc. La placă este fixat caruselul-freză *4*, care se rotește în jurul axului vertical, în direcția contrară rotației camerei. Caruselul, avînd fixate cuțite verticale *5*, situate în spirală, taie superfosfatul sub formă de așchii. Camera se închide cu un capac de beton, deasupra căruia sînt situate amestecătoarele de fosfat și acid sulfuric *6*, cu funcționare continuă, care alimentează camera printr-un orificiu aflat în capac *). Capacul camerei este înzestrat cu un orificiu pentru evacuarea gazelor și cu ochiuri pentru observație.

Masa fluidă de superfosfat se toarnă în spațiul camerei, limitat de pereții cilindrului și de placă, unde se întărește sub formă de turtă. Datorită direcțiilor contrare de rotație a camerei și a caruselului-freză, din turta de

*) Garnitura dintre capac și camera rotativă se confecționează din cauciuc, iar pentru alte locuri — din șnur de azbest grafitat.

superfosfat se taie, treptat, așchii, care, cu ajutorul unor racleți în formă de cupe, sînt deplasate de la periferie spre centrul camerei, de unde, printr-o gaură-jgheab, sînt trimise spre banda transportoare, din cauciuc și apoi în depozit.

Dimensiunile aproximative ale camerei sînt următoarele: diametrul interior circa 7 m, înălțimea 2,5 m, diametrul cilindrului interior 1 m, diametrul caruselului 3 m. Camera execută o singură rotație în 2—3 h, ceea ce corespunde la durata de rămînere a masei de superfosfat în cameră. Caruselul-freză face 5—10 rot/min. Capacitatea de producție a camerei, pe oră, este de 20—25 t. Consumul de energie electrică pentru 1 t de superfosfat prin procedeul continuu este de circa 8 kWh.

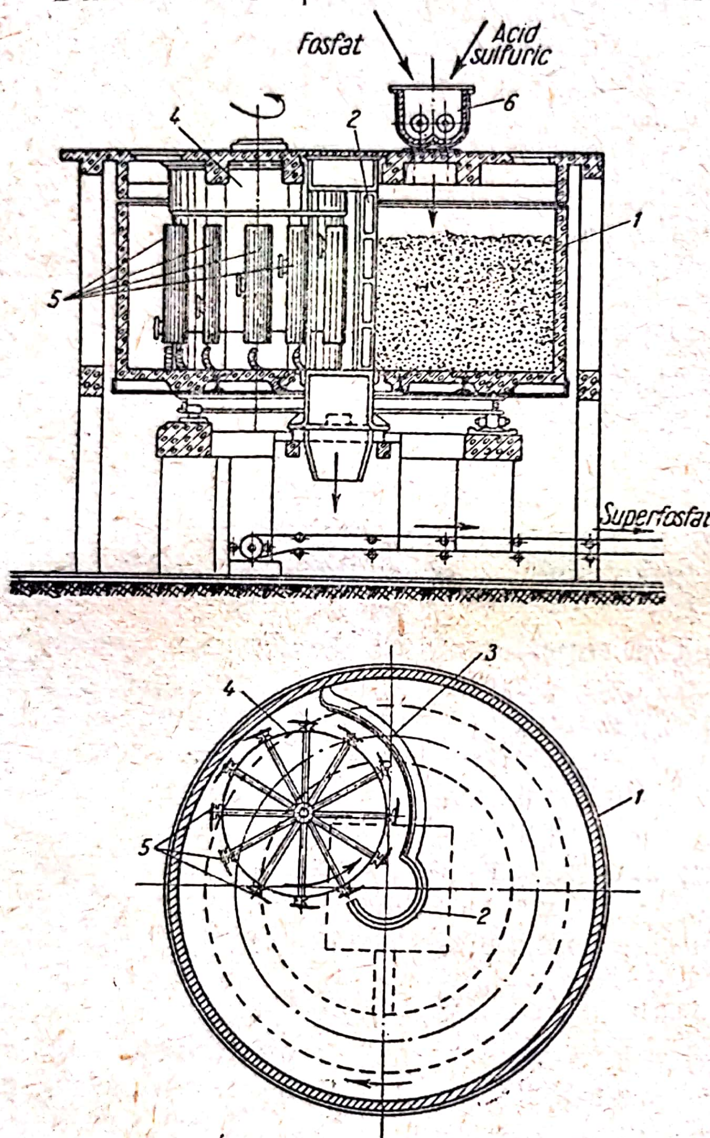


Fig. 225. Camera cu funcționare continuă, pentru fabricarea superfosfatului:
1 — corpul camerei; *2* — cilindrul interior; *3* — placă fixă; *4* — carusel freză; *5* — cuțite verticale; *6* — amestecător de acid și fosfat

Numărul de muncitori care deservesc producția continuă de superfosfat este de circa 2,5 ori mai mic decît acelor care deservesc procesul discontinuu. Producția continuă se caracterizează și prin condițiile de muncă mai igienice, datorită etanșării mai bune a aparaturii și mecanizării tuturor operațiilor.

Conform unui alt procedeu, producția continuă de superfosfat se realizează în camere cu benzi transportoare cu plăci, care se mișcă încet între pereții laterali ficși, pe care se găsește capacul. Astfel, banda înaintează ca într-un tunel. Amestecul de fosfat și de acid sulfuric, din amestecător, se descarcă pe banda rulantă la un capăt al camerei și se deplasează spre celălalt capăt; în acest timp, masa de reacție se întărește și, cu ajutorul frezei rotative, instalată la capătul transportorului, este tăiată în așchii.

Există și alte aparate pentru producția continuă de superfosfat; ele au obținut, însă, o răspîndire mai mică decît cele descrise mai sus.

Granularea superfosfatului. Datorită întrebuințării pe scară largă a mașinilor mecanice de împrăștiat îngrășăminte și a tendinței de a mării gradul de utilizare a P_2O_5 din superfosfat, condițiile pe care trebuie să le în-

deplinească acesta — gradul de uscare, capacitatea de împrăştiere, aciditatea etc, cresc continuu.

În ultimii ani, fabricile de superfosfat au început să producă nu numai superfosfat neutralizat, ci şi *superfosfat granulat* (granule cu dimensiuni de la 1 pînă la 4 mm). Superfosfatul granulat se păstrează mai bine, se ambalează mai uşor, se transportă şi împrăştie uşor, cu ajutorul maşinilor mecanice de împrăştiat îngrăşăminte, şi permite reglarea mai precisă a cantităţii de îngrăşămînt, ceea ce dă o economie mare, în special la introducerea „în rînduri" împreună cu seminţele. În solurile acide şi în majoritatea altor soluri, superfosfatul granulat este mai eficace decît cel în formă de pulbere. Afară de aceasta, în cazul folosirii superfosfatului granulat, se micşorează suprafaţa lui de contact cu solul şi, prin aceasta, se reduc pierderile de P_2O_5 (retrogradarea) provocate de reacţia acidului fosforic cu fierul şi cu aluminiul conţinut într-o serie de soluri.

Superfosfatul granulat, neutralizat şi uscat, fabricat din concentratul de apatit, conţine cu circa 10% mai mult P_2O_5 decît cel în formă de praf şi neuscat, adică, pînă la 20—21% P_2O_5, circa, 3—5% umiditate şi maximum 2—3% acid fosforic liber. La granularea şi uscarea superfosfatului, din el se separă, suplimentar, pînă la 20—50% fluor, faţă de conţinutul iniţial.

Conform unei scheme (fig. 226), aparatura pentru granularea superfosfatului este alcătuită dintr-o tobă rotativă orizontală pentru plastifierea masei neutralizate de superfosfat (în care conţinutul de apă se aduce la 15—17%), dintr-o tobă de uscare şi una de răcire *), din concasoare şi din două site cu anumite dimensiuni ale ochiurilor. Formarea granulelor se produce ca rezultat al lipirii, compactizării şi aglomerării particulelor mai mici de superfosfat.

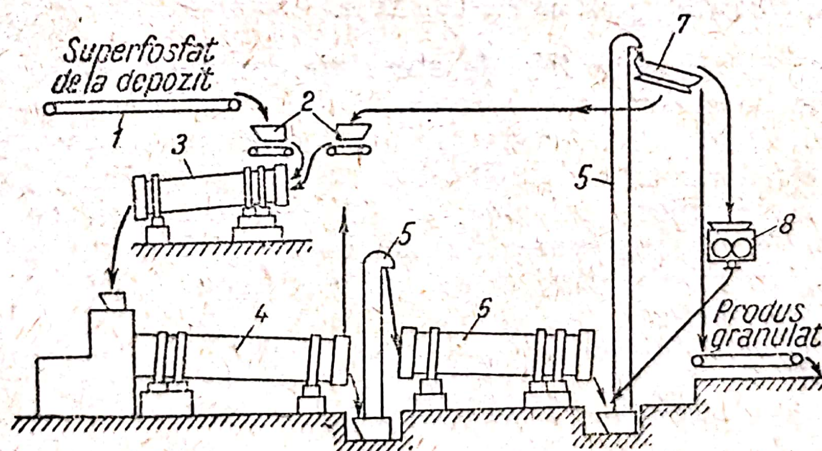


Fig. 226. Schema instalaţiei de granulare a superfosfatului:
1 — transportor cu bandă; 2 — silozuri; 3 — tobă de granulare; 4 — tobă de uscare; 5 — elevatoare; 6 — tobă de răcire; 7 — site vibratoare; 8 — concasor cu valţuri

Granulele de superfosfat cu dimensiuni mai mari care nu au trecut prin sita superioară, se trimit pentru sfărîmare suplimentară, iar particulele mici, trecute prin sita inferioară, se trimit în toba de granulare, sau se utilizează sub formă de superfosfat în pulbere.

*) Toba de răcire nu se instalează totdeauna.

Plastifierea masei de superfosfat se poate face și intr-un jgheab orizontal cu agitatoare rotative, cu racleți sau cu transportoare elicoidale, intr-un cazan cu agitatoare planetare, prin trecerea masei viscoase prin orificii de un anumit diametru (ca la fabricarea macaroanelor) etc.

Din superfosfatul obișnuit de cameră, și fără o granulare specială, printr-o simplă cernere prin sită se pot separa o parte din granule. Totuși, ele sînt mai umede, mai puțin rezistente și se obțin în cantitate mai mică decît prin procesul de granulare descris mai sus.

Separarea fluorului. La descompunerea fosfaților naturali, cu ajutorul acidului sulfuric, se degajă pînă la 40—45% fluor, față de cantitatea totală conținută în materia primă.

Acidul fluorhidric, degajat la descompunerea fosfaților cu acid sulfuric v. pag. 493), reacționează cu bioxidul de siliciu (care se găsește totdeauna in materia primă cu fosfor), cu formarea de tetrafluorură de siliciu:



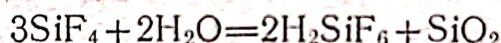
$$4HF+SiO_2=SiF_4+2H_2O$$

Parțial, se formează acid fluosilicic, în urma reacției:



$$SiF_4+2HF=H_2SiF_6$$

Conținutul in fluor al gazelor este de 15—35 g/m³. La răcirea gazelor sub temperatura de 60 °C, are loc reacția dintre fluorura de sodiu și apa condensată:

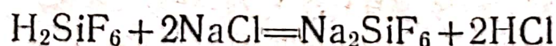


$$3SiF_4+2H_2O=2H_2SiF_6+SiO_2$$

Bioxidul de siliciu se separă sub formă de gel și se depune parțial pe pereții conductelor de gaz, absorbind o oarecare cantitate de acid fluosilicilic. Din timp în timp, acest nămol se umezește cu apă și se adaugă la soluția formată în camere sau în turnuri, în care apa absoarbe gazele care conțin fluor.

Soluția obținută în aparatele de absorbție conține 6—8% acid fluosilicic. În fabricile de superfosfat, această soluție se utilizează pentru obținerea fluosilicatului de sodiu. Acesta din urmă este un produs valoros, întrebuințat în lupta împotriva dăunătorilor culturilor agricole, la fabricarea betoanelor și a chiturilor antiacide, la obținerea fluorurii de sodiu, care este un antiseptic, la conservarea lemnului, cum și la obținerea fluorurilor și a fluosilicaților, întrebuințați atît în aceleași scopuri, cît și la fabricarea sticlei, a cimentului etc.

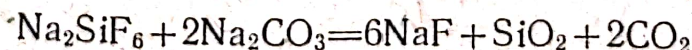
Separarea Na_2SiF_6 se face cu o soluție 20—25% de clorură de sodiu:



$$H_2SiF_6+2NaCl=Na_2SiF_6+2HCl$$

Fluosilicatul de sodiu, separat sub formă de cristale mici, se supune centrifugării, spălării și uscării.

Fluorura de sodiu se obține din fluosilicat de sodiu, fie prin reacția cu sodă



$$Na_2SiF_6+2Na_2CO_3=6NaF+SiO_2+2CO_2$$

fie prin încălzirea Na_2SiF_6 la temperatura de 600 °C; în acest caz are loc următoarea reacție:



$$Na_2SiF_6 \rightarrow 2NaF+SiF_4$$

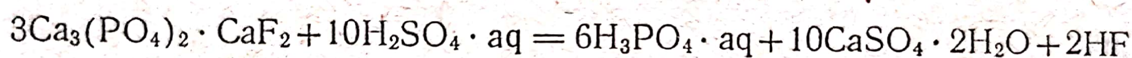
SiF_4 gazoasă se reintoarce în circuitul de observație a gazelor conținind

fluor, care se degajă din aparatura de obținere a superfosfatului, sau se utilizează la obținerea altor fluosilicați.

Fabricarea acidului fosforic prin procedeul cu acid sulfuric

Acidul fosforic obținut prin procedeul cu acid sulfuric (procedeul prin extracție) se deosebește mult de cel obținut prin procedeul „termic", prin conținutul mare de impurități și prin conținutul relativ mic în acid fosforic (H_3PO_4) al soluției. În funcție de compoziția materiei prime și de calitatea acidului întrebuințat la descompunere, acidul fosforic produs conține diferite cantități de SO_3,Fe_2O_3,Al_2O_3,HF, SiO_2,CaO etc. Conținutul în P_2O_5 (înainte de concentrarea prin evaporare) variază de obicei în limitele 20—40%.

Obținerea acidului fosforic prin procedeul cu acid sulfuric, conform ecuației:

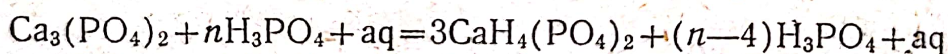


$$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 10H_2SO_4 \cdot aq = 6H_3PO_4 \cdot aq + 10CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2HF$$

se deosebește de obținerea superfosfatului prin acea că, pentru descompunerea a 2 mol apatit $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ se iau 10 mol H_2SO_4, în loc de 7 mol H_2SO_4 cît se ia la fabricarea superfosfatului (v. pag. 493), iar faza lichidă obținută (soluție de acid fosforic) se separă de sulfatul de calciu și de reziduul insolubil de fosfat, fapt care nu se practică la fabricarea superfosfatului.

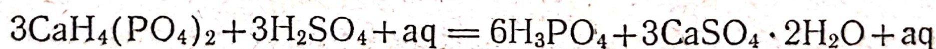
Datorită complexității procesului de descompunere a apatitului în amestec cu alte minerale, în cazul de față se descriu, simplificat, numai anumite faze ale procesului. Din aceeași cauză, se dau ecuații numai pentru partea de fosfat a fluorapatitului.

Prima fază a procesului este dizolvarea fosfatului în acid fosforic:



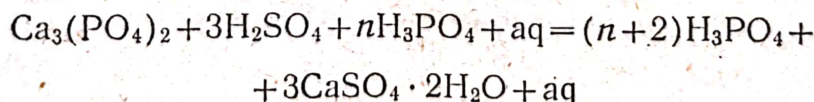
$$Ca_3(PO_4)_2 + nH_3PO_4 + aq = 3CaH_4(PO_4)_2 + (n-4)H_3PO_4 + aq$$

În a doua fază, acidul sulfuric se combină cu calciul, cu formare de ghips:



$$3CaH_4(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 + aq = 6H_3PO_4 + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O + aq$$

Totalizînd, ambele procese pot fi reprezentate prin următoarea ecuație:



$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 + nH_3PO_4 + aq = (n+2)H_3PO_4 + \\ + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O + aq$$

La descompunerea cu acid sulfuric a fluorurii de calciu, care intră în compoziția fluorapatitului, acidul fluorhidric trece în soluție și, împreună cu bioxidul de siliciu, formează acidul hexafluosilicic. Acesta intră, sub formă de impuritate, în compoziția acidului fosforic industrial; în procesul de purificare a acidului fosforic, acesta poate fi separat, ca precipitat, sub formă de fluosilicat de sodiu sau de fluosilicat de potasiu, prin adăugarea sărurilor corespunzătoare de sodiu sau de potasiu.

Fabricarea actuală a acidului fosforic reprezintă o industrie cu un grad înalt de mecanizare, dotată cu aparatură cu funcționare continuă. Descom-

punerea fosfatului se face într-o instalație alcătuită din cîteva amestecătoare-extractoare, legate între ele și instalate în cascadă (fig. 227). Extractoarele sînt compuse din căzi cu agitatoare înzestrate cu palete.

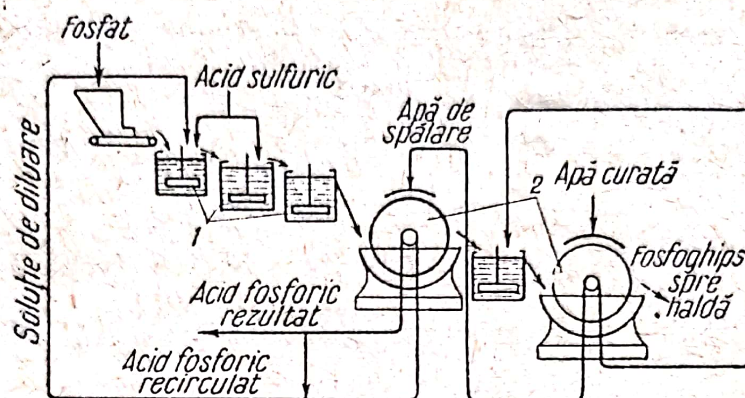


Fig. 227. Schema de fabricare a acidului fosforic cu filtrarea în două faze și cu spălarea fosfoghipsului: 1 — extractor (căzi cu agitatoare); 2 — filtre rotative cu vid

În prima cadă intră continuu făina fosfatică măcinată, dozată cu un cîntar special cu bandă. Aici intră continuu și acidul sulfuric *) (H_2SO_4 de 75 pînă la 95%) și așa-numita soluție de diluare (acid fosforic care circulă în proces). Uneori, în prima cadă se introduce și tulbureala din ultimul extractor. Schema este, deci, o schemă cu circulația tulburelii (terciului).

Soluțiile se dozează cu ajutorul dozatoarelor speciale de lichide.

Din primul extractor, tulbureala trece, prin conducta de preaplin, în cel de-al doilea extractor, apoi în cel de-al treilea etc.

În căzi are loc descompunerea fosfatului cu formarea, în soluție, a acidului fosforic, și cu precipitarea ghipsului.

Durata de contact a substanțelor în extractoare este de 3—5 h, în funcție de proprietățile materiei prime **). Condiția necesară pentru desfășurarea normală a procesului este menținerea unui raport determinat L : S în tulbureală (de obicei de la 2 : 1 pînă la 3 : 1).

Datorită faptului că reacția de descompunere a fosfatului este exotermică, și datorită degajării de căldură la diluarea acidului sulfuric, în extractoare se dezvoltă o temperatură de la 70 pînă la 90 °C. In cazul întrebuințării unui acid sulfuric mai concentrat, se creează o temperatură și mai înaltă.

Operația cea mai importantă la fabricarea acidului fosforic este separarea lui de fosfoghips***); succesul separării fazelor depinde foarte mult de cristalizarea normală a fosfoghipsului. Filtrarea se realizează, în majoritatea cazurilor, în filtre rotative cu vid, cu funcționare continuă, sau în

*) In unele cazuri, acidul sulfuric se introduce și în cel de-al doilea amestecător.

**) Apatitul cristalizat este descompus de acidul fosforic cu o viteză mai mică, decît majoritatea fosforitelor amorfe.

***) Fosfoghips se numește ghipsul care conține componenții insolubili ai fosfatului inițial.

centrifugi. Pentru spălarea mai bună a fosfoghipsului de soluţia de acid fosforic, se instalează, în serie, două-trei filtre, stropite cu apă sau cu soluţii diluate de acid fosforic. In unele cazuri, pentru micşorarea umidităţii fosfoghipsului, este raţional să se instaleze şi o centrifugă, după filtre.

Pompele centrifuge, pentru trecerea acidului fosforic din unele aparate în altele şi în depozit, se construiesc de obicei din fontă cu crom (conţinînd 33—35% crom), rezistentă la coroziune.

In ultimii ani, la fabricarea acidului fosforic au început să se utilizeze filtre cu vid, cu bandă, cu funcţionare continuă; acestea permit realizarea filtrării şi a spălării într-un singur aparat.

Pentru obţinerea unei capacităţi mare de producţie a filtrelor cu vid şi pentru reducerea consumului de apă necesară spălării reziduului solid, procesul de extracţie se conduce astfel, încît sulfatul de calciu să se separe sub formă de cristale mari. Condiţia principală pentru obţinerea sulfatului de calciu în cristale mari este temperatura înaltă la extracţie (minimum 70 °C) şi introducerea de acid sulfuric într-o astfel de cantitate, încît, în faza lichidă a tulburelii de reacţie, conţinutul în H_2SO_4, să se menţină totdeauna în limitele 1—2,5%. Aceasta asigură obţinerea de cristale de ghips late, lamelare şi, uneori, concrescute în macle mari. La descompunerea sulfatului de calciu sub formă de ghips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), concentraţia acidului fosforic produs este, de obicei, de 22—25%.. S-au studiat, de asemenea, condiţiile de depunere a anhidritului ($CaSO_4$) şi a sulfatului de calciu cristalizat cu o jumătate de moleculă de apă ($CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$). Primul se formează la temperatura de 85 ... 100 °C şi la un conţinut de 45—52% P_2O_5 în fază lichidă, al doilea — la temperatura de 75 ... 85 °C şi la un conţinut de 35—45% P_2O_5. Dificultăţile care apar la construirea utilajului (în special la alegerea pînzelor de filtrare), rezistent la acţiunea acidului fosforic concentrat şi acid, frînează răspîndirea acestui procedeu, care permite fabricarea acidului fosforic concentrat, fără evaporare.

Acidul fosforic obţinut prin procedeul cu acid sulfuric este un produs intermediar, care se utilizează în special la fabricarea îngrăşămintelor, a superfosfatului dublu şi a amofos-ului, rar la fabricarea precipitatului cum şi a altor fosfaţi. Concentraţia scăzută a acidului fosforic şi impurităţile pe care le conţine complică întrucîtva prelucrarea lui ulterioară şi duc la obţinerea de îngrăşăminte de calitate inferioară celor produse în cazul folosirii acidului fosforic obţinut prin procedeul „termic".

Pentru obţinerea superfosfatului dublu şi a amofos-ului, acidul fosforic în prealabil se concentrează (prin evaporare) pînă la un conţinut de 40—55% P_2O_5 *). Această operaţie se complică datorită separării precipitatelor în timpul concentrării. Acidul fosforic se evaporă în concentratoare cilindrice orizontale, în care acidul vine în contact direct cu agentul termic gazos (gaze de ardere, gaz de generator), sau în aparate speciale de evaporare în vid, cu circulaţie naturală sau forţată.

Pentru 1 t de P_2O_5, în acidul fosforic, se consumă 2,64 t de concentrat de apatit şi 2,41 t de acid sulfuric. La prelucrarea fosforitelor de calitate inferioară, aceste cantităţi sînt de 1,5—2 ori mai mari. Pentru a concentra 1 t de acid fosforic de la 20% pînă la 50% P_2O_5, în concentratoare cilindrice, se consumă 55 kg combustibil convenţional **).

*) In legătură cu această condiţie, are mare importanţă aplicarea procedeului de obţinere a acidului fosforic concentrat fără evaporare, amintit mai sus.

**) 1 kg de combustibil convenţional evaporă 10—11 kg de apă.

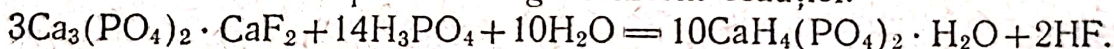
Utilizarea fosfoghipsului. Fosfoghipsul este un deșeu de la fabricarea acidului fosforic, care poate și trebuie să fie utilizat. Din 1 t de fosfat inițial se obțin 1,3—1,6 t de fosfoghips uscat. În afară de ghips și de fosfat nedescompus, fosfoghipsul conține o oarecare cantitate de H_3PO_4, rămas în produs, și de compuși insolubili (oxizi de fier și de aluminiu, bioxid de siliciu etc.).

Fosfoghipsul de orice compoziție se poate utiliza cu succes ca îngrășămînt pentru trifoi, in și cartofi. El îmbunătățește structura solurilor sărate. Datorită necesității de a introduce cantități mari în sol, transportul lui la distanțe mari nu este rațional. Fosfoghipsul cel mai pur — din apatit de flotație — poate fi prelucrat în material de construcție — alabastru — care, în privința rezistenței, corespunde condițiilor standardului; din el se pot confecționa plăci, blocuri, sau elemente de construcție, pentru părțile mai puțin importante ale construcțiilor (pereți despărțitori, materiale de căptușire etc.). S-au studiat, de asemenea, procedeele de obținere din fosfoghips a sulfatului de amoniu, a acidului sulfuric și a cimentului sau a varului. Utilizarea fosfoghipsului prezintă o importanță economică și sanitară.

Fabricarea îngrășămintelor concentrate și a altor fosfați, prin neutralizarea acidului fosforic

Neutralizînd acidul fosforic cu var, cu fosfat de calciu, carbonat de sodiu, carbonat de potasiu, amoniac, sau cu o altă bază, se pot obține fosfații corespunzători, între care și îngrășăminte. Îngrășămintele obținute în acest fel conțin o cantitate mult mai mare de P_2O_5 decît superfosfatul și, din acest motiv, se numesc *concentrate*. Dintre aceste îngrășăminte fac parte: superfosfatul dublu, precipitatul, fosfații de amoniu și de potasiu etc.

Superfosfatul dublu se obține prin descompunerea cu ajutorul acidului fosforic a fosfatului natural măcinat. Reacția de bază pentru obținerea superfosfatului dublu din apatit decurge conform ecuației:



$$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 14H_3PO_4 + 10H_2O = 10CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O + 2HF.$$

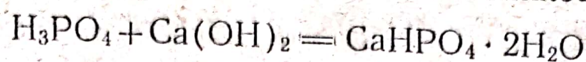
Astfel, superfosfatul dublu conține în special $CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O$ și, spre deosebire de superfosfatul obișnuit, nu conține sulfat de calciu. Aproape tot pentoxidul de fosfor din superfosfatul dublu este solubil în apă.

După amestecarea substanțelor în cazan, amestecul se descarcă în cameră, unde se îngroașă și apoi se întărește. La fabricarea superfosfatului dublu, neutralizat, acesta se neutralizează cu var, cu amoniac sau cu fosforite care se descompun ușor și se supune granulării într-un aparat similar celui descris mai sus (pag. 499). Schema aparaturii necesare pentru procesul de descompunere a fosfaților naturali cu ajutorul acidului fosforic seamănă cu aceea folosită la fabricarea superfosfatului obișnuit.

Superfosfatul dublu obținut din apatit și acid fosforic de extracție conține circa 50% P_2O_5 total și 45—46% P_2O_5 asimilabil, adică de 2—2,5 ori mai mult decît superfosfatul obișnuit. Superfosfatul dublu obținut din apatit și acid fosforic „termic" (de 75—80%) conține 51—52% P_2O_5 total și 49—50% P_2O_5 asimilabil, din care 48% solubil în apă.

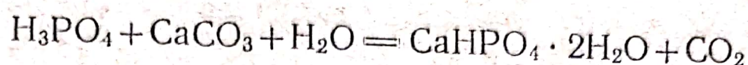
Dacă fosfatul natural se descompune cu un amestec de acizi sulfuric și fosforic, se obține așa-numitul *superfosfat îmbogățit,* care conține mai mult P_2O_5 decît superfosfatul obișnuit și mai puțin decît cel dublu. Superfosfatul îmbogățit conține cantitatea corespunzătoare de sulfat de calciu.

Precipitatul sau fosfatul dicalcic se obține prin neutralizarea acidului fosforic cu lapte de var sau cu calcar, conform următoarei scheme:



$$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = CaHPO_4 \cdot 2H_2O$$

și



$$H_3PO_4 + CaCO_3 + H_2O = CaHPO_4 \cdot 2H_2O + CO_2$$

Precipitatul conține P_2O_5 într-o formă solubilă în citrat de amoniu.

Fosfatul dicalcic format la neutralizarea acidului fosforic se separă sub formă de precipitat. El se filtrează și se usucă.

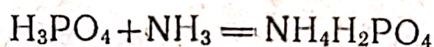
Din acid fosforic pur, din care s-au îndepărtat arsenul, fluorul și plumbul, se obține „precipitatul folosit ca adaos la nutreț".

Precipitatul obținut din acid fosforic de extracție conține de la 30 pînă la 35% P_2O_5 în formă solubilă în citrat, sau în formă asimilabilă. Din acidul fosforic „termic", se obține un precipitat cu conținut de 40—41% P_2O_5 asimilabil. Deoarece este neutru și are proprietăți fizice adecvate, precipitatul se poate amesteca bine cu alte îngrășăminte și se răspîndește ușor pe sol.

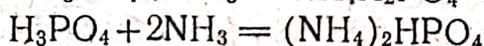
O mare parte de precipitat se produce în prezent prin neutralizarea extractelor de fosfați, obținute prin descompunerea cu acid clorhidric sau azotic (mai rar cu acid sulfuric) a făinii de oase sau a fosfaților naturali, sau prin neutralizarea acidului fosforic termic.

Fosfații de amoniu se obțin prin neutralizarea acidului fosforic cu ajutorul amoniacului gazos, lichid, sau în soluție apoasă.

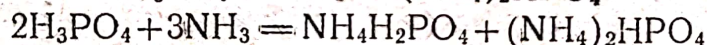
Procesul de neutralizare se conduce pînă la obținerea fosfatului mono- sau diamonic sau a amestecului acestor săruri:



$$H_3PO_4 + NH_3 = NH_4H_2PO_4$$



$$H_3PO_4 + 2NH_3 = (NH_4)_2HPO_4$$



$$2H_3PO_4 + 3NH_3 = NH_4H_2PO_4 + (NH_4)_2HPO_4$$

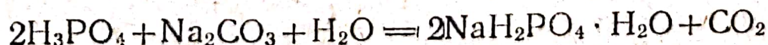
Sarea neutră — fosfatul triamonic — nu găsește întrebuințare, deoarece nu este stabilă la depozitare: la temperatura de 30 ... 40 °C se descompune cu degajare de amoniac.

Fosfații de amoniu, denumiți amofos, sînt îngrășăminte complexe, avînd concentrația cea mai mare. Ei conțin de la 55 pînă la 70% substanțe nutritive ($P_2O_5 + N$), în formă solubilă în apă.

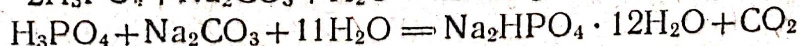
Dacă produsul este compus din 75% fosfat monoamonic și din 25% fosfat diamonic (acest raport corespunde cerințelor pentru multe soluri) și este obținut din acid fosforic de extracție, el conține de la 45 pînă la 52% P_2O_5 asimilabil și de la 13% pînă la 15% NH_3; în cazul cînd produsul a fost obținut din acid fosforic termic, el conține pînă la 56% P_2O_5 solubil în apă și 14% NH_3.

Datorită marii lor purități, fosfații de amoniu obținuți din acid fosforic termic sînt utilizați în industria alimentară și în cea farmaceutică; ei se utilizează, de asemenea, la ignifugarea țesăturilor, a lemnului și a materialelor de construcție.

Fosfații de sodiu. Fosfatul monosodic și fosfatul disodic se obțin prin neutralizarea acidului fosforic cu carbonat de sodiu sau cu hidroxid de sodiu:



$$2H_3PO_4 + Na_2CO_3 + H_2O = 2NaH_2PO_4 \cdot H_2O + CO_2$$



$$H_3PO_4 + Na_2CO_3 + 11H_2O = Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O + CO_2$$

Pentru obținerea fosfatului trisodic, soluția concentrată de fosfat disodic se tratează cu un exces de hidroxid de sodiu:



$$Na_2HPO_4 + NaOH + 11H_2O = Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$$

Fosfatul disodic se întrebuințează la reducerea durității apei, la impregnarea țesăturilor, la îngreunarea mătăsii, la fabricarea smalțurilor, ca substanță nutritivă în cazul fermentării acetice, în medicină etc.

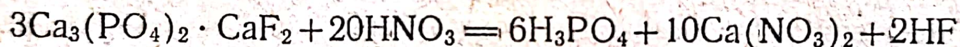
Fosfatul trisodic se întrebuințează, în ultimii ani, la reducerea durității apei, în industria hîrtiei, la spălarea de grăsime a vaselor și în alte scopuri.

Fosfații de mangan, de fier și de zinc, au căpătat o mare importanță la protejarea metalelor împotriva coroziunii. Fosfatul dublu de fier și de mangan se obține prin dizolvarea feromanganului în acid fosforic concentrat, urmată de cristalizarea sării duble de fier și de mangan. Fosfații de zinc se obțin prin dizolvarea zincului în acid fosforic.

Soluțiile acestor săruri se aplică pe suprafața pieselor metalice; după încălzire, pe suprafața metalului se formează o peliculă de fosfați, care protejează metalul împotriva coroziunii.

Descompunerea fosfaților cu acid azotic

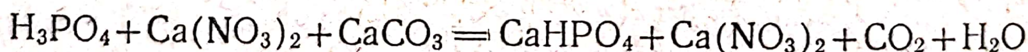
În ultimii ani, în scopul obținerii concomitente a îngrășămintelor cu fosfor și cu azot, se utilizează, pe scară din ce în ce mai largă, descompunerea fosfaților cu acid azotic. Descompunerea fluorapatitului decurge, în acest caz, conform următoarei ecuații:



$$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 20HNO_3 = 6H_3PO_4 + 10Ca(NO_3)_2 + 2HF$$

Alături de fosfor, de calciu și de fluor, în soluție trec, parțial, și sescvioxizii și oxizii pămînturilor rare, conținuți în cantitate de 1% în concentratul de apatit. Precipitatul insolubil (silicații), în cantitate foarte mică, se separă de soluție prin decantare.

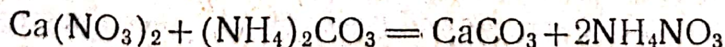
Soluția, care conține azotat de calciu și acid fosforic (cu impurități), poate fi prelucrată în îngrășăminte, prin cîteva variante. De exemplu, prin tratarea ei cu var sau cu piatră de var, se obține precipitatul și azotatul de calciu:



$$H_3PO_4 + Ca(NO_3)_2 + CaCO_3 = CaHPO_4 + Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

Precipitatul obținut pe această cale conține pînă la 45% P_2O_5 asimilabil, adică mult mai mult decît la obținerea lui prin procedeul cu acid sulfuric.

După separarea precipitatului, soluția se evaporă, pentru separarea azotatului de calciu, sau se tratează cu carbonat de amoniu, pentru obținerea azotatului de amoniu, care este de două ori mai bogat în azot decît azotatul de calciu:



$$Ca(NO_3)_2 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 + 2NH_4NO_3$$

Azotatul de calciu, sub formă de sare cristalizată cu patru molecule de apă, poate fi separat din soluție, parțial sau complet, prin congelare la temperaturi de la —10 pînă la +10 °C.

În cazul descompunerii fosfaților cu acid azotic, fosfatul de amoniu poate fi obținut împreună cu azotatul de amoniu, însă pe o cale mai complicată; pentru aceasta, calciul se îndepărtează din soluție prin acțiunea

sulfatului de amoniu, de sodiu sau de potasiu; apoi, soluția se neutralizează cu amoniac.

La introducerea clorurii sau a sulfatului de potasiu în suspensia de azotat de calciu din care s-a scos o parte de calciu (prin congelare sau precipitare), se poate obține un îngrășămînt triplu, așa-numitul *azofosc,* care conține azot, fosfor și potasiu.

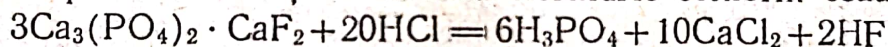
Există o serie de alte variante de prelucrare a fosfaților cu acid azotic *).

La descompunerea fosfaților cu acid azotic, acesta din urmă intră ca un component prețios în produsul finit — îngrășămîntul propriu-zis. Prin aceasta, procedeul cu acid azotic prezintă un avantaj față de procedeul cu acid sulfuric și față de cel cu acid clorhidric (v. mai jos).

O mare parte din fluorul și din pămînturile rare, conținute în apatitele de Hibini, se pot separa și utiliza sub formă de produse secundare valoroase — fluosilicat de sodiu și fosfați ai pămînturilor rare — prin neutralizarea în trepte a extractului azotic cu ajutorul varului, al amoniacului sau al unei alte baze. Astfel, la descompunerea cu acid azotic aproape că nu se obțin deșeuri. Această cale poate fi considerată ca unul dintre cele mai raționale procese tehnologice de utilizare complexă a materiei prime. În ultimii ani el a fost aplicat pe scară largă într-o serie de țări.

Descompunerea fosfaților cu acid clorhidric

La descompunerea fosfaților cu acid clorhidric conform ecuației:



$$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 20HCl = 6H_3PO_4 + 10CaCl_2 + 2HF$$

se obține o soluție care conține acid fosforic și clorură de calciu. Această soluție poate fi utilizată numai la fabricarea precipitatului, deoarece, în cazul altor procese de neutralizare a acidului fosforic, clorura de calciu îngreuiază foarte mult prelucrarea ulterioară a extractului.

Soluția, obținută prin descompunerea fosfatului cu acid clorhidric, conține o cantitate mult mai mică de Fe_2O_3 decît la descompunerea cu acid sulfuric, datorită solubilității reduse în acid clorhidric a compușilor naturali de fier; în cazul dat, se poate întrebuința o materie primă fosfatică de calitate mai slabă. În afară de aceasta, extractele clorhidrice nu conțin ca impuritate SO_3, care, la tratarea acidului fosforic cu var, formează ghips, impurificînd astfel produsul. Din aceste cauze, prin procedeul de descompunere a fosfaților cu acid clorhidric (la fel ca și în cazul descompunerii cu acid azotic) se poate obține un „precipitat“ de calitate mai superioară (conținînd pînă la 40—48% P_2O_5 asimilabil) decît la descompunerea cu acid sulfuric.

Procedeul cu acid clorhidric este rațional din punct de vedere economic, cu condiția să existe o sursă de acid clorhidric ieftin, obținut în special ca produs secundar.

Descompunerea fosfaților cu alcalii

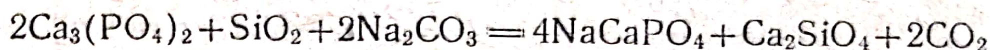
Fosfații naturali pot fi transformați într-o formă asimilabilă prin topire cu alcalii, la temperatură înaltă. Îngrășămintele obținute în acest fel poartă denumirea de termofosfați **).

---

*) *V. S. I. Volfkovici* și *A. I. Loghinova,* Uspehi Himii, 4, 462, (1949).

**) Termofosfații nu trebuie confundați cu produsele de sublimare termică a fosforului.

Formarea fosfaților solubili prin prelucrarea termică alcalină a fosfaților constă în aceea că bioxidul de siliciu scoate o moleculă de CaO din fosfatul tricalcic, cu formarea de Ca_2SiO_4 ortosilicat de calciu. CaO este substituit parțial de Na_2O, care formează un fosfat de tipul $NaCaPO_4$ sau silicofosfatul corespunzător:



$$2Ca_3(PO_4)_2+SiO_2+2Na_2CO_3=4NaCaPO_4+Ca_2SiO_4+2CO_2$$

Termofosfatul conține P_2O_5 în special în formă solubilă în acid citric și, parțial, în formă solubilă în citrat de amoniu.

Fabricarea termofosfatului constă în următoarele operații principale. Fosfatul, măcinat, se topește în amestec cu sodă, în cuptoare tubulare rotative, la temperatura de 1 100 ... 1 200 °C; clincherul obținut se macină pînă la o finețe corespunzătoare cernerii prin sita cu dimensiunea ochiului de 0,15 mm. În funcție de calitatea fosfatului inițial, termofosfatul conține de la 20% pînă la 30% P_2O_5 asimilabil.

În locul sodei se pot întrebuința unii aluminosilicați alcalini naturali, cum și amestecul de sulfat de sodiu cu cărbune.

Îngrășăminte asemănătoare cu termofosfații se obțin prin topirea fosfaților naturali cu silicați de magneziu naturali (de exemplu serpentin etc.). Silicofosfații de magneziu formați conțin P_2O_5 în formă solubilă în acid citric și magneziu util plantelor. Îngrășămintele obținute pe această cale se numesc adeseori *fosfați aglomerați*.

Făina Thomas, obținută prin măcinarea zgurii formate în procedeul Thomas de transformare a fontei în oțel, aparține, de asemenea, grupei îngrășămintelor cu fosfor, solubile în acid citric. În făina Thomas, P_2O_5 se găsește sub formă de silicofosfat tetracalcic $Ca_4SiO_3(PO_4)_2$. De obicei, făina Thomas conține 17—18% P_2O_5 solubili în acid citric.

Fabricarea făinii Thomas a obținut o largă răspîndire într-o serie de țări.

Trebuie să se mai menționeze metoda de descompunere termică a fosfaților cu vapori de apă, la temperatura de circa 1 400 °C, metodă introdusă în ultimii ani. În cazul acestei prelucrări, fluorul conținut în fluorapatit este substituit cu grupa hidroxil, datorită cărui fapt P_2O_5 trece în formă asimilabilă de către plante. Acest proces de extragere a fluorului, cu substituirea izomorfă, concomitentă, a fluorului cu hidroxil, se realizează prin topirea masei într-un cuptor vertical și prin aglomerare în cuptoare cilindrice rotative, care funcționează cu păcură.

Îngrășăminte complexe și mixte

După conținutul în elemente nutritive, se deosebesc îngrășăminte *simple* și *complexe*. Îngrășămintele simple conțin un singur element nutritiv: de exemplu, îngrășămintele cu fosfor — superfosfatul, precipitatul, făina Thomas; îngrășămintele cu azot — azotatul de amoniu, carbamida etc. Îngrășămintele complexe se caracterizează prin prezența a două sau a mai multe elemente utile pentru nutriția plantelor; de exemplu, amofos-ul conține azot și fosfor; fosfatul de potasiu conține potasiu și fosfor; azotatul de potasiu conține azot și potasiu etc. Toate cele trei elemente de nutriție fundamentale (P, N și K) se găsesc în îngrășămîntul complex „nitrofosc" sau „azofosc". Îngrășămintele conținînd P, N și K, se denumesc frecvent „complete".

Îngrășămintele obținute prin amestecarea mecanică a diferitelor săruri de îngrășămînt se numesc *mixte*. Amestecurile de îngrășăminte se prepară

cu un raport diferit în elemente nutritive, în funcţie de necesitatea solurilor respective, de culturile agricole cărora le sînt destinate, ca şi de alte condiţii. In unele cazuri, amestecarea se foloseşte în scopul îmbunătăţirii proprietăţilor fizice şi fiziologice ale îngrăşămintelor (de exemplu, amestecul de azotat de amoniu cu piatră de var, cu sulfat de amoniu etc.).

Îngrăşămintele complexe se obţin în urma reacţiei chimice sau a amestecării mecanice a îngrăşămintelor simple. În majoritatea cazurilor nu se poate trasa o limită strictă între aceste două căi, deoarece, la amestecarea mecanică a diferitelor îngrăşăminte, poate avea loc şi o reacţie chimică.

Amestecarea îngrăşămintelor se face în tobe de amestecare, sau în alte aparate. Problema principală constă în obţinerea unor amestecuri omogene, cu anumite raporturi între părţile componente.

Nu toate îngrăşămintele se pot amesteca între ele, deoarece, în unele cazuri, se produc modificări nedorite ale proprietăţilor fizice (higroscopicitate, aglomerare etc.) sau ale proprietăţilor chimice (retrogradarea P_2O_5, degajarea NH_3 etc.). De exemplu, superfosfatul nu poate fi amestecat cu azotat de amoniu, cu azotat de calciu, cu carbamidă, cu cianamidă de calciu, cu făină Thomas etc.

In U.R.S.S. se produc în special amestecuri de superfosfat cu sulfat sau cu azotat de amoniu şi cu clorură de potasiu, adăugînd în mod obligatoriu (pentru neutralizarea amestecului) var, făină de oase, turte oleaginoase. Aceste amestecuri se prepară cu valori diferite ale raportului $N : P_2O_5 : K_2O$, corespunzător cerinţelor diferitelor soluri şi culturi.

Dintre îngrăşămintele complexe fac parte: superfosfatul simplu, tratat cu amoniac, şi superfosfatul dublu, obţinut prin neutralizarea cu amoniac a acidităţii libere a superfosfatului; superfosfatul amoniacal (amestec de superfosfat cu sulfat de amoniu); fosfaţii de amoniu; topiturile de azotat de amoniu cu clorură de potasiu sau cu fosfaţi; amestecul de fosfat şi azotat de potasiu („nitrofosc" sau „azofosc") — îngrăşămînt complet, obţinut în urma neutralizării cu amoniac a extractului azotic sau sulfuric din fosfat, sau prin reacţia dintre extract şi sărurile de potasiu, var etc.

In ultimii ani, au început să capete importanţă din ce în ce mai mare îngrăşămintele care conţin şi alte elemente, de exemplu bor, mangan, zinc etc. Aceste îngrăşăminte se introduc în sol în cantităţi mult mai mici decît îngrăşămintele principale, din care cauză se numesc *microîngrăşăminte*. Acţionînd foarte eficace în cantităţi mici (cîteva kilograme pentru un hectar), multe din ele, de exemplu îngrăşămintele cu bor, se întrebuinţează, adeseori, în compoziţia îngrăşămintelor complexe sau mixte a borsuperfosfatului, a îngrăşămintelor cu bor şi cu magneziu (amestec de acid boric şi sulfat de magneziu) etc.

Magneziul se poate întrebuinţa sub formă de fosfat mono- sau dimagnezic, sub formă de fosfat de magneziu şi amoniu, sub formă de azotat de magneziu şi calciu, de fosfat de magneziu în amestec cu silicat de magneziu etc.

Pentru îngrăşămintele cu mangan se pot utiliza deşeurile de la îmbogăţirea minereurilor de mangan, cum şi sulfatul de mangan.

Ca îngrăşăminte organice, în afară de bălegar şi de îngrăşăminte „verzi" — plante leguminoase, care asimilează azotul din atmosferă — se întrebuinţează diferite deşeuri industriale şi agricole: făina de coarne şi de piele, guano, îngrăşăminte cu materii fecale (din apele de canalizare) etc. care conţin, de asemenea azot.

Din grupa îngrăşămintelor industriale organo-minerale fac parte cianamida de calciu, carbamida, descrise anterior, sărurile acizilor carboxilici, bioxidul de carbon, turba şi cărbunii bruni trataţi cu amoniac, cu fosfaţi şi cu alte săruri, sărurile de amoniu ale acizilor humici, cum şi diferite amestecuri de produse organice cu îngrăşăminte minerale. Eficacitatea mare a multora din ele se explică şi prin aceea că unii compuşi organici sînt, concomitent, şi substanţe de creştere, care stimulează creşterea plantelor.

Multe îngrăşăminte organo-minerale prezintă o importanţă mare pentru agricultură.

2. FABRICAREA COMPUȘILOR FLUORULUI

Fabricarea pe scară industrială a compușilor fluorului a obținut în ultimii ani o dezvoltare mare. Fluorurile anorganice — fluorura de calciu, fluosilicatul de sodiu și fluorurile de sodiu, de potasiu, calciu, bariu, magneziu, de aluminiu, criolitul și alte săruri — se întrebuințează în cantități mari în industrie și în agricultură. Fluorura de bor este un catalizator eficace în sintezele substanțelor organice. Acidul fluorhidric gazos se întrebuințează drept catalizator la alchilarea hidrocarburilor, în scopul obținerii de carburanți cu cifră octanică mare. Derivații organici ai fluorului se utilizează pe scară largă ca agenți de răcire (freoni), ca solvenți, ca agenți de ungere, ca substanțe tanante, ca agenți termici; de asemenea, reprezintă materia primă pentru fabricarea anumitor mase plastice de calitate superioară (tetrafluor-etilena etc.). Fluor-acetatul de sodiu este o substanță eficace de combatere a rozătoarelor, iar analogii diclor-difenil-triclor-etanului (denumit DDT) care conțin fluor sînt insecticide superioare.

Fluorul este elementul cel mai electronegativ, care, în aceasta privință, depășește considerabil clorul. El este deosebit de activ din punct de vedere chimic, combinîndu-se cu toate metalele și cu toți metaloizii, cu excepția oxigenului și a azotului. Cu hidrogenul și cu apa, fluorul reacționează cu explozie. Fluorul atacă sticla, argila și obiectele de materiale ceramice. Cu hidrogenul, fluorul formează acid fluorhidric. Acidul fluorhidric anhidru nu reacționează cu majoritatea elementelor și cu oxizii lor; în prezența apei, însă, reacționează energic cu majoritatea acestora.

Ca materie primă, pentru obținerea fluorurilor, se utilizează fluorura de calciu naturală (fluorina) CaF_2, care este cel mai răspîndit compus natural al fluorului. Fluorina este colorată în diferite culori — verde, violet, roșu etc. și, de obicei, este impurificată cu bioxid de siliciu (nisip, cuarț), argilă, compuși ai sulfului etc. O impuritate nedorită în fluorină este bioxidul de siliciu (silicea), deoarece, la fabricarea acidului fluorhidric și a fluorurilor, el se combină cu o parte din fluor, sub formă de acid fluosilicic sau de fluosilicați.

În majoritatea cazurilor, fluorura de calciu naturală se supune îmbogățirii prin sortare manuală, prin spălarea argilei și nisipului, cum și prin flotație. Fluorina îmbogățită prin flotație conține 93—96% CaF_2. Fluorina are cea mai mare întrebuințare în metalurgie, unde se adaugă în șarjă, ca fondant, pentru micșorarea consistenței zgurii.

Fluorina este materia primă pentru obținerea diferiților compuși ai fluorului: acid fluorhidric, criolit, fluorură de sodiu, de potasiu etc.

O altă sursă de fluor sînt gazele reziduale de la fabricile de superfosfat, conținînd tetrafluorură de siliciu SiF_4 (v. pag. 500).

Obținerea fluorului elementar este descrisă în cap. XIX.

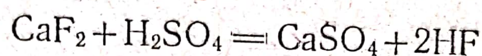
Fabricarea acidului fluorhidric și a soluției apoase de acid fluorhidric

Acidul fluorhidric este un gaz sau un lichid incolor (punctul de fierbere, la presiunea atmosferică, este de +19,4 °C, iar punctul de topire este de —92,3 °C). Greutatea specifică a acidului fluorhidric lichid este de 0,987 g/cm³. Acidul fluorhidric este ușor solubil în apă. În soluția apoasă sînt prezente în special moleculele de H_2F_2. Acidul fluorhidric anhidru nu reacționează cu majoritatea elementelor și cu oxizii lor; în prezența umi-

dităţii, el reacţionează energic. Soluţia apoasă de acid fluorhidric atacă sticla. Unele metale, de exemplu plumbul şi cuprul, sînt, relativ, rezistente la acţiunea soluţiei de acid fluorhidric, datorită formării unei pelicule protectoare, alcătuită din produsele reacţiei. Materiale rezistente faţă de acidul fluorhidric gazos şi faţă de soluţia apoasă de acid fluorhidric sînt bachelita, masele plastice pe bază de răşini vinilice, cauciucul şi ebonita.

Soluţia apoasă de acid fluorhidric se utilizează în special la fabricarea fluorurilor. Ea se întrebuinţează direct pentru atacarea sticlei, în sinteze organice etc.

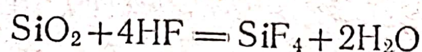
Soluţia apoasă de acid fluorhidric se obţine prin descompunerea fluorinei cu acid sulfuric:



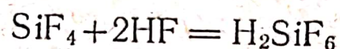
$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$$

Acidul fluorhidric gazos degajat este absorbit în apă, cu formarea de soluţie de acid fluorhidric.

Concomitent cu această reacţie decurg şi reacţii secundare, deoarece fluorura de calciu conţine totdeauna diferite cantităţi de silice, care reacţionează repede cu acidul fluorhidric, cu formarea de fluorură de siliciu şi de acid fluosilicic:



$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$



$$SiF_4 + 2HF = H_2SiF_6$$

Fabricarea soluţiei de acid fluorhidric constă în următoarele: fluorura de calciu, fin măcinată, amestecată cu acid sulfuric, este introdusă într-un cilindru rotativ de oţel, puţin înclinat, încălzit la exterior cu gaze de ardere, la temperatura de 220 . . . 280 °C. Timpul de menţinere al masei, în cuptor, este de circa $2^1/_2$ h. Sulfatul de calciu format curge continuu, din partea inferioară a cuptorului, în vagonete. Gazele degajate în cuptor, avînd temperatura de 90 . . . 110 °C, sînt aspirate de ventilator şi trimise în instalaţia de absorbţie. Pentru a evita trecerea în atmosferă a gazelor toxice, în cuptor se creează o presiune scăzută (2—3 mm col. apă). Gazele evacuate din cuptor conţin 15—20% (în volum) HF şi SiF_4, o oarecare cantitate de acid sulfuric sub formă de ceaţă, cum şi vapori de apă.

Gazele, care conţin acid fluorhidric, înainte de absorbţie se supun purificării (pentru îndepărtarea acidului sulfuric, a sulfatului de calciu, a fluorurii de calciu etc.). Gazul purificat, avînd temperatura de 75 . . . 90 °C, este introdus în absorbitoare cu apă.

Absorbţia acidului fluorhidric se face în turnuri umplute cu cocs. De obicei, se instalează cinci turnuri, dintre care trei sînt confecţionate din plumb, iar două — din lemn. Fiecare turn este stropit cu apă sau cu soluţie diluată de acid fluorhidric, care vine din turnul precedent, după principiul contracurentului. Gazul este aspirat de către un ventilator, instalat la sfîrşitul instalaţiei de absorbţie.

Soluţia de acid fluorhidric obţinut în turnuri conţine 12—18% HF. Ca impurităţi, conţine acid fluosilicic şi acid sulfuric. Deşeul de producţie este sulfatul de calciu, care conţine 6—10% CaF_2 neintrată în reacţie şi pînă la 15—20% H_2SO_4.

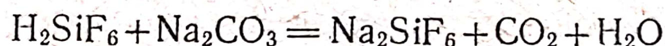
Randamentul de produs, raportat la fluor, este de 80% iar, raportat la acid sulfuric, este de 60—65%. Pentru obţinerea a 1 t de soluţie de acid fluorhidric 100% se consumă circa 2,5 t de fluorură de calciu (CaF_2 100%) şi circa 3,5 t de acid sulfuric (100%).

Conform GOST-ului, soluția tehnică de acid fluorhidric trebuie să conțină minimum 40% HF, maximum 0,4% H_2SiF_6 și 0,5% H_2SO_4. Greutatea specifică a soluției apoase de acid fluorhidric 35%, la temperatura de 20 °C, este de 1,15 g/cm³.

Soluția de acid fluorhidric impurificată cu acid sulfuric și cu acid fluosilicic se întrebuințează la obținerea fluorurii de sodiu tehnice, deoarece, în acest caz, fluosilicatul de sodiu — conținut ca impuritate — dă, de asemenea, fluorură de sodiu.

Pentru obținerea unei soluții mai concentrate de acid fluorhidric (pînă la 45% HF), absorbția acidului fluorhidric gazos nu se face în turnuri de absorbție, ci prin barbotarea, în absorbitoare cu cinci—opt talere; aceste absorbitoare sînt similare, din punct de vedere constructiv, cu turnurile de spălare întrebuințate la fabricarea acidului sulfuric de contact (v. pag. 411).

Soluția de acid fluorhidric, destinată obținerii criolitului și a fluorurii de aluminiu, se purifică de acidul fluosilicic prin precipitarea acestuia cu carbonat de sodiu, conform ecuației:



$$H_2SiF_6 + Na_2CO_3 = Na_2SiF_6 + CO_2 + H_2O$$

Prelucrarea soluțiilor de acid fluosilicic, pentru obținerea fluosilicatului de sodiu și a fluorurii de sodiu, a fost descrisă în paragraful precedent.

Acidul fluorhidric gazos și soluția apoasă de acid fluorhidric acționează puternic asupra mucoaselor, asupra căilor respiratorii și a asupra pielei umane și animale, din care cauză, la fabricarea acestor produse, se acordă o foarte mare atenție tehnicii securității.

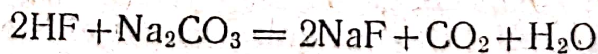
Soluția de acid fluorhidric se păstrează, de obicei, în vase de ebonită sau în vase căptușite cu ceară.

Fabricarea fluorurii de sodiu

Fluorura de sodiu este o substanță cristalină, incoloră, care se topește la temperatura de 992 °C; în apă este foarte puțin solubilă. La 25 °C, soluția saturată conține 4,2% NaF, iar la 100 °C, 5% NaF.

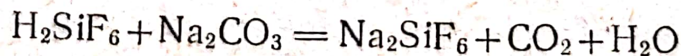
Fluorura de sodiu se întrebuințează la impregnarea lemnului în vederea conservării, de asemenea contra paraziților culturilor agricole, iar, uneori, ca adaos la criolit la obținerea pe cale electrolitică a aluminiului, cum și pentru alte scopuri.

Fluorura de sodiu se obține în urma neutralizării acidului fluorhidric cu sodă calcinată:



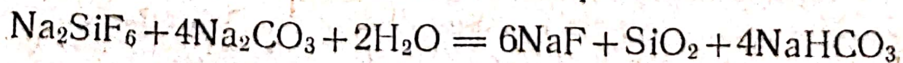
$$2HF + Na_2CO_3 = 2NaF + CO_2 + H_2O$$

Fluosilicatul de sodiu care se formează concomitent



$$H_2SiF_6 + Na_2CO_3 = Na_2SiF_6 + CO_2 + H_2O$$

se neutralizează cu un exces de sodă, la temperatura înaltă:

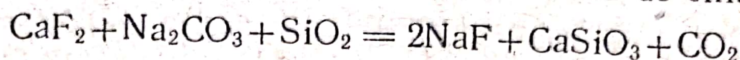


$$Na_2SiF_6 + 4Na_2CO_3 + 2H_2O = 6NaF + SiO_2 + 4NaHCO_3$$

Datorită solubilității foarte mici, fluorura de sodiu se separă sub formă de precipitat cristalin, care se filtrează, se spală, pentru îndepărtarea impurităților solubile, și se usucă în uscătoare cilindrice, încălzite la interior sau la exterior.

Fluorura de sodiu tehnică este impurificată cu silice și cu sulfat de sodiu. Conținutul în NaF al produsului finit este de circa 84%.

În afară de procedeul descris mai sus, fluorura de sodiu se poate obține prin topirea fluorurii de calciu cu sodă și cu bioxid de siliciu:



$$CaF_2 + Na_2CO_3 + SiO_2 = 2NaF + CaSiO_3 + CO_2$$

Pentru acest procedeu se poate întrebuința fluorura de calciu de calitate inferioară, care conține 70—75% CaF_2. Avantajul pe care îl prezintă acest procedeu constă și în faptul că în cazul dat nu are loc evacuarea acidului fluorhidric în atmosferă și se poate întrebuința aparatură obișnuită, de oțel.

Anterior, s-a arătat că fluorura de sodiu poate fi obținută și prin reacția fluosilicatului de sodiu cu carbonatul de sodiu sau prin calcinare la 600 °C (pag. 500).

Alte săruri de fluor se obțin în special prin reacția dintre acidul fluorhidric și hidroxizii sau carbonații corespunzători.

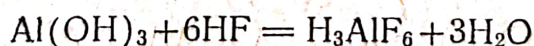
Fabricarea criolitului

Criolitul pur $3NaF \cdot AlF_3$ sau Na_3AlF_6 este fluorură dublă de sodiu și aluminiu. El se prezintă sub formă de pulbere albă, cu punctul de topire de 1 011 °C. Solubilitatea criolitului în apă este foarte mică (0,35% la 16 °C). Criolitul este un component necesar al șarjei la elaborarea aluminiului, deoarece, în stare topită, el dizolvă ușor oxidul de aluminiu; în felul acesta se creează condiții favorabile pentru obținerea aluminiului, prin electroliză, la temperaturi relativ joase. La elaborarea electrolitică a aluminiului, ca adaos la criolit se întrebuințează și fluorură de aluminiu AlF_3, care servește la menținerea unei anumite compoziții a electrolitului. Criolitul se utilizează și în industria sticlei, pentru obținerea sticlelor albe, la fabricarea smalțurilor și, în cantități mici, ca insecto-fungicid.

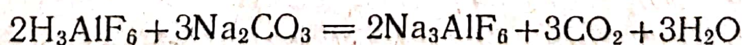
Criolitul se găsește în stare naturală și se obține și pe cale sintetică. Zăcămintele naturale de criolit sînt limitate. Din această cauză, industria multor țări utilizează criolitul obținut pe cale sintetică.

Există două procedee principale de obținere a criolitului sintetic: procedeul acid și cel alcalin.

După procedeul acid, criolitul se obține prin reacția dintre hidroxidul de aluminiu și acidul fluorhidric; acidul obținut se neutralizează cu sodă. Reacțiile care au loc sînt următoarele:



$$Al(OH)_3 + 6HF = H_3AlF_6 + 3H_2O$$



$$2H_3AlF_6 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3AlF_6 + 3CO_2 + 3H_2O$$

Criolitul format se separă sub formă de precipitat. Pentru obținerea criolitului relativ pur, întrebuințat în industria aluminiului (conținînd maximum 0,45—0,5% $SiO_2 + Fe_2O_3$), este necesar să se întrebuințeze acid fluorhidric și hidroxid de aluminiu cît mai puri. Aceste condiții severe se explică prin aceea că, impuritățile de siliciu și de fier, chiar în cantitate foarte mică, scad foarte mult proprietățile fizico-mecanice ale aluminiului metalic.

Fabricarea criolitului prin procedeul acid constă în următoarele: într-un reactor din plumb, înzestrat cu agitator, se introduce soluția de acid fluorhidric (12—15% HF), care se încălzește la temperatura de 50 ... 70 °C

cu abur direct și tot aici se încarcă și cantitatea necesară de hidroxid de aluminiu. Încălzirea se face pentru mărirea vitezei de dizolvare a hidroxidului de aluminiu. După terminarea dizolvării, în reactor se introduce sodă, astfel încît soluția finală să aibă aciditatea de 2,1—2,2 g/l (în caz contrar, fluosilicatul de sodiu se transformă în fluorură de sodiu și bioxid de siliciu).

Criolitul depus se filtrează într-un filtru cilindric cu vid, se spală cu apă caldă și se usucă într-un uscător cilindric de oțel, încălzit la exterior. Pentru evitarea descompunerii criolitului de către vaporii de apă (ceea ce dă loc la pierderi de HF), temperatura gazelor de ardere nu trebuie să depășească 400 . . . 450 °C.

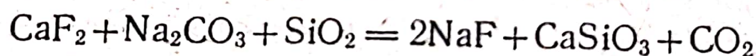
Pentru a obține 1 t de criolit 95% se consumă: circa 0,7 t de HF sub formă de soluție conținînd 12—15% acid fluorhidric, 0,72 t de Na_2CO_3 și 0,27 t de Al_2O_3 sub formă de hidroxid.

Procedeul acid de fabricare a criolitului, descris mai sus, cu toată simplitatea lui relativă, prezintă o serie de dezavantaje: necesitatea întrebuințării fluorurii de calciu de calitate superioară (cu conținut minim în SiO_2), necesitatea întrebuințării unei aparaturi antiacide (din plumb), condiții dăunătoare de muncă, consum nerațional de acid sulfuric la descompunerea fluorurii de calciu.

Procedeul alcalin este lipsit de aceste dezavantaje, deși prezintă și el dezavantaje (aparatură mai voluminoasă etc.).

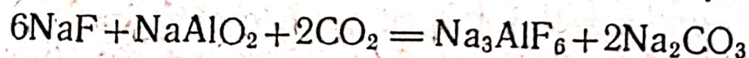
La baza procedeului alcalin de fabricare a criolitului se găsesc două procese:

1. Obținere fluorurii de sodiu prin topirea fluorurii de calciu cu sodă și cu bioxid de siliciu, conform ecuației:



$$CaF_2 + Na_2CO_3 + SiO_2 = 2NaF + CaSiO_3 + CO_2$$

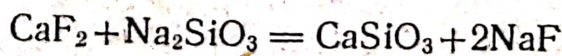
2. Prelucrarea amestecului de soluții de fluorură de sodiu și de aluminat de sodiu, cu ajutorul bioxidului de carbon, cînd are loc separarea criolitului:



$$6NaF + NaAlO_2 + 2CO_2 = Na_3AlF_6 + 2Na_2CO_3$$

La procedeul alcalin se întrebuințează fluorură de calciu de calitate inferioară, conținînd 70—75% CaF_2. Încălzirea se face la temperatura de maximum 825 °C, pentru a evita topirea prea înaintată a șarjei. Din cantitatea totală de fluor a topiturii (circa 18%), 80—85% se găsește sub formă solubilă, respectiv sub formă de fluorură de sodiu, iar restul sub formă de fluorură de calciu. Dizolvarea fluorurii de sodiu din topitură se face cu apă la 50 . . . 55 °C. Soluția obținută, conținînd circa 25 g de NaF la litru, este amestecată cu soluție de aluminat de sodiu și tratată, apoi, cu bioxid de carbon; se separă criolitul, care se filtrează, se spală și se usucă.

Procedeul alcalin poate fi utilizat la obținerea concomitentă a aluminei și a criolitului. În acest scop, în șarja alcătuită din bauxită, sodă și piatră de var, în vederea obținerii aluminei prin metoda topirii, se introduce fluorură de calciu. La topirea acestei șarje, alcătuite din patru componenți, alături de aluminatul de sodiu se formează și fluorura de sodiu, conform reacției:



$$CaF_2 + Na_2SiO_3 = CaSiO_3 + 2NaF$$

Topitura se macină şi se supune dizolvării în apă; aluminatul de sodiu şi fluorura de sodiu trec în soluţie; aceasta, după îndepărtarea siliciului, se supune tratării, în trepte, cu bioxid de carbon. Tratarea în trepte cu bioxid de carbon dă posibilitatea de a se separa, la începutul procesului, hidroxid de aluminiu cu un conţinut foarte mic în criolit, iar după tratarea suplimentară a soluţiei primare cu bioxid de carbon, să se separe criolit cu un conţinut foarte mic în hidroxid de aluminiu.

Criolitul se ambalează în butoaie căptuşite cu hîrtie, în saci de hîrtie rezistentă, confecţionaţi din mai multe foi, sau în saci de iută, căptuşiţi cu hîrtie.

În afară de compuşii descrişi mai sus, în ultimii ani se lărgeşte considerabil fabricarea altor fluoruri şi fluosilicaţi; aceste săruri se întrebuinţează ca mineralizatori la fabricarea cimentului, accelerînd cristalizarea unor compuşi, la fluatizarea *) pieselor de piatră şi a pieselor de construcţii (în special fluosilicatul de magneziu), la conservarea lemnului (fluosilicatul de amoniu, de magneziu, de zinc şi de calciu) şi în multe alte scopuri.

3. FABRICAREA SULFATULUI DE SODIU ŞI A ACIDULUI CLORHIDRIC

Cel mai vechi procedeu industrial de prelucrare chimică a clorurii de sodiu este descompunerea ei, cu acid sulfuric, în sulfat de sodiu şi acid clorhidric (gazos). Iniţial, prin acest procedeu se obţinea sulfat de sodiu, care se utiliza ca materie primă la fabricarea sodei prin procedeul Leblanc (pag. 530).

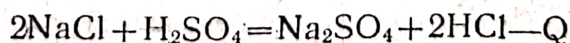
Acidul clorhidric gazos, format concomitent cu sulfatul de sodiu, a constituit mult timp un deşeu de fabricaţie şi se evacua în atmosferă. Abia din anul 1827 s-a început absorbţia în apă a acidului clorhidric, pentru obţinerea unei soluţii apoase de acid clorhidric.

Dezavantajul principal pe care îl prezintă procedeul cu acid sulfuric este concentraţia mică şi puritatea insuficientă a acidului clorhidric obţinut. Prin acest procedeu se poate obţine acid clorhidric tehnic, conţinînd maximum 28—32% HCl, impurificat cu arsen, cu fier şi cu alte impurităţi. Cu toate acestea, procedeul cu acid sulfuric se utilizează în multe ţări care nu posedă zăcăminte naturale de sulfat de sodiu.

În U.R.S.S. există rezerve mari de sulfat de sodiu natural (mirabilit). Procedeul de obţinere a acidului clorhidric cu consum de acid sulfuric este înlocuit, treptat, prin procedeul de sinteză, din clor şi hidrogen (v. cap. XVIII).

Fabricarea acidului clorhidric prin procedeul cu acid sulfuric se poate împărţi în două operaţii principale: 1) obţinerea concomitentă a acidului clorhidric gazos şi a sulfatului de sodiu; 2) absorbţia în apă a acidului clorhidric, cu formarea soluţiei de acid clorhidric.

Reacţia dintre clorura de sodiu şi acidul sulfuric concentrat, cu formarea acidului clorhidric gazos şi a sulfatului de sodiu, decurge conform următoarei ecuaţii generale:



$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl - Q$$

*) Fluatizarea este o operaţie prin care suprafaţa pieselor se acoperă cu o peliculă de fluosilicaţi insolubili, care apără materialul de distrugere.

Deoarece reacția de formare a acidului clorhidric are loc cu absorbție de căldură, amestecul de reacție trebuie încălzit.

In prezent, descompunerea clorurii de sodiu cu acid sulfuric se realizează în cuptoare mecanice cu funcționare continuă. Cuptoarele cu greblare manuală nu se mai întrebuințează, datorită concentrației reduse a gazului obținut (maximum 15% HCl), cum și consumului mare de combustibil și condițiilor neigienice de muncă.

Materiile prime pentru obținerea acidului clorhidric și a sulfatului de sodiu sînt clorură de sodiu măcinată și acidul sulfuric de 92—93%.

Cuptoarele de sulfat. In industrie se întrebuințează cuptoare mecanice cu mufă sau cuptoare cu flacără. In cuptoarele cu mufă, gazele de ardere, care încălzesc cuptoarele, nu vin în contact direct cu substanțele, ci transmit căldura lor prin pereții mufei. In cuptoarele cu flacără, încălzirea substanțelor reactante se realizează direct cu gazele calde. In cuptoarele cu mufă se obține un acid clorhidric mai pur, cu o concentrație mai mare.

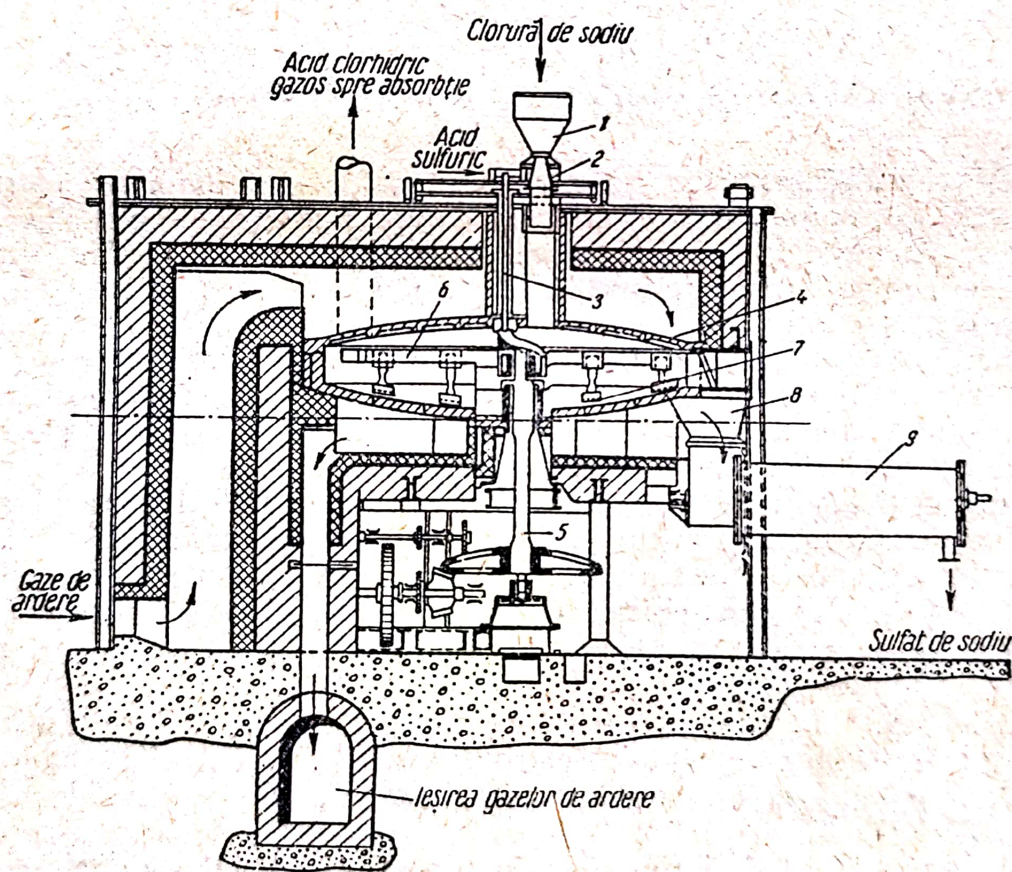


Fig. 228. Cuptor mecanic de sulfat:
1 — siloz; *2* — alimentator cu transportor elicoidal; *3* — intrarea acidului sulfuric; *4* — mufă; *5* — ax; *6* — brațe; *7* — dinți; *8* — siloz de recepție; *9* — moară tubulară

Cuptorul mecanic de sulfat (fig. 228) este compus dintr-o mufă, construită din cărămidă de șamotă, rezistentă la temperaturi înalte și antiacidă, sau din fontă. Clorura de sodiu se încarcă continuu din silozul *1*, prin alimentatorul cu transportor elicoidal *2*, în mufa *4*. Concomitent, prin țeava *3* se încarcă acidul sulfuric. Prin centrul mufei trece axul de fontă *5* cu brațele *6*, pe care sînt fixați dinții de fontă (sau de fontă silicioasă) *7*,

cu vîrfuri din material ceramic sau din carborund. În ultimii ani se întrebuințează în special dinți turnați din fontă silicioasă. Brațele cu dinți sînt montate astfel, încît la rotația axului se realizează un contact intim între acidul sulfuric și clorura de sodiu, cum și mișcarea masei de reacție de la centru spre periferie. Pentru încălzirea mufei, în focar se arde gaz de generator. Sulfatul de sodiu cade în silozul de recepție *8*, de unde intră în moara tubulară *9*, cu bile de oțel, în care este măcinat în pulbere. Pentru răcirea sulfatului fierbinte, măcinat, moara este înzestrată cu o manta de apă. Acidul clorhidric degajat din cuptor, avînd temperatura de 375...400 °C, se trimite pentru răcire și absorbție în apă.

La descompunerea clorurii de sodiu cu acid sulfuric 93%, teoretic trebuie să se obțină un gaz conținînd 83% HCl și 17% H_2O; gazul uscat trebuie să conțină 100% HCl. Practic, conținutul în HCl al gazului uscat este numai de 30—50%, ceea ce se explică prin pătrunderea în mufă a aerului și a gazelor de ardere, care diluează acidul clorhidric (în interiorul mufei se menține o presiune scăzută, și anume 1—2 mm col. Hg, pentru prevenirea pătrunderii gazului în atmosfera înconjurătoare).

În interiorul mufei se menține temperatura de 500...550 °C; temperatura gazelor de ardere este de 950...1 000 °C.

Cuptoarele mecanice de sulfat se construiesc pentru diferite capacități — de la 7 pînă la 15 t de sulfat de sodiu în 24 h. Producția de sulfat este de circa 0,6 t pentru 1 t de acid clorhidric 27,5%. Capacitatea de producție a cuptorului depinde de dimensiunile mufei, de numărul de turații ale axului, de concentrația acidului sulfuric întrebuințat, de temperatura din mufă etc. In cazul cînd se întrebuințează acid sulfuric 93% și cînd diametrul mufei este de 5,5 m, cuptorul produce pînă la 15 t de sulfat în 24 h.

Afară de cuptoarele mecanice cu mufă, la obținerea acidului clorhidric se folosesc și cuptoare rotative, încălzite cu combustibil lichid de calitate inferioară, sau cu gaz de generator. Avantajul pe care îl prezintă cuptoarele rotative este capacitatea lor mare de producție: în cazul întrebuințării de acid sulfuric 93%, un cuptor cu lungimea de 12 m și cu diametrul de 1,5 m produce 25 t de sulfat în 24 h. Suprafața secției înzestrată cu cuptoare rotative este de 3—3,5 ori mai mică decît suprafața secției de aceeași capacitate de producție, înzestrată cu cuptoare mecanice cu mufă. Dezavantajul cuptoarelor rotative este conținutul scăzut în HCl al gazului (circa 5%), cum și formarea de $Na_3H(SO_4)_2$ solid pe pereții cuptorului.

Calitatea sulfatului de sodiu obținut depinde de temperatura din cuptor. Cu cît temperatura finală a masei de reacție este mai înaltă, cu atît în sulfat rămîne o cantitate mai mică de clorură de sodiu și de acid sulfuric nereacționați.

Coeficienții de consum, în procesul de obținere a acidului clorhidric și a sulfatului, pentru 1 t de sulfat de sodiu și cantitatea corespunzătoare de acid clorhidric 27,5% (1,67 t) sînt:

Clorura de sodiu (NaCl, 97%), t	0,47—0,53
Acid sulfuric (H_2SO_4, 93%), t	0,40—0,42
Combustibil convențional (7 000 kcal/kg), t	0,10—0,12 (în cuptoare mecanică cu mufă).

Absorbția acidului clorhidric în apă este descrisă în cap. XVIII.

Prelucrarea sulfatului de sodiu. Sulfatul de sodiu anhidru se întrebuințează la fabricarea sticlei, a ultramarinului, în industria săpunului etc. El se utilizează ca materie primă principală la fabricarea sulfurii de sodiu.

Sulfura de sodiu Na_2S se întrebuințează în cantități mari, în special în industria textilă și a coloranților (fabricarea coloranților de sulf). In cantitate mică ea se utili-

zează în industria pielăriei, în scopul depilării pieilor brute, de asemenea în procesele de flotație, cum și la fabricarea polisulfurilor, a sulfhidratului de sodiu, a tiosulfatului de sodiu și a altor produse. Sulfura de sodiu pură se prezintă sub formă de pulbere cristalină, de culoare roz sau albă, cu greutatea specifică de 1,856 g/cm^3 la 15 °C; punctul de topire este de 920 °C. Sulfura de sodiu tehnică poate fi colorată în diferite nuanțe cafenii; este ușor solubilă în apă (în 100 părți de apă, în greutate, se dizolvă 13,6 părți, în greutate, de Na_2S, la 10 °C, și 57,3 părți, în greutate, la 90 °C).

Procesul de obținere a sulfurii de sodiu se bazează pe reacția de reducere a sulfatului de sodiu la temperatura de 900 .. 1 200 °C:



$$Na_2SO_4+2\,C \rightarrow Na_2S+2CO_2$$

Procesul tehnologic de fabricare al sulfurii de sodiu cuprinde următoarele operații: pregătirea șarjei (amestec de sulfat de sodiu și cărbune cu conținut mic în cenușă); reducerea sulfatului, extragerea cu apă a topiturii pentru obținerea soluției de sulfură de sodiu, decantarea și evaporarea soluțiilor pînă la concentrația necesară. Operația principală a acestui proces — reducerea sulfatului — se realizează în cuptoare mecanice cu flacără, cu funcționare discontinuă sau continuă. Cuptoarele mecanice sînt alcătuite din cilindri rotativi de oțel, căptușiți cu cărămidă refractară. Incălzirea acestor cuptoare se face cu gaz de generator. Temperatura în zona de reacție se menține la 1 200 . . . 1 250 °C.

Șarja, în prealabil bine măcinată și bine amestecată (raportul dintre sulfat și cărbune este de 1 : 0,3—0,4), se încarcă în cuptor. Pentru obținerea a 1 t de sulfură de sodiu (Na_2S 62,5%) se consumă, aproximativ, următoarele cantități de materiale:

Sulfat de sodiu, t	1,4—1,5
Cărbune pentru reducere, t	0,5—0,7
Cărbune pentru încălzire, t	0,3—0,7

In ultimii ani se întrebuințează și cuptoare verticale cu funcționare continuă. In unele uzine se utilizează cuptoare electrice cu rezistență, de tipul celor pentru carbid.

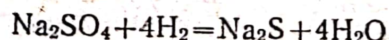
Topitura fierbinte, descărcată din cuptor, se răcește și se extrage cu apă într-un sistem de aparate înzestrate cu agitatoare; aparatele sînt astfel montate, încît să funcționeze în contracurent. Uneori, extragerea cu apă se conduce în autoclave cu abur cu presiunea de 3—4 ata.

Soluția concentrată (greutatea specifică 1,263—1,333 g/l) obținută după tratarea cu apă, este introdusă în decantoare, pentru separarea particulelor în suspensie. Soluția de sulfură de sodiu limpezită, se decantează și se evaporă. Spre sfîrșitul evaporării, temperatura se ridică la 175 . . . 180 °C. Topitura finită se introduce în butoaie de tablă cu capacitatea de 160—200 kg, care, după umplere, se sudează. Sulfura de sodiu se întărește în butoi.

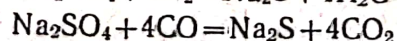
Randamentul de sulfură de sodiu este de 80—85% față de cel teoretic.

Sulfura de sodiu tehnică are un conținut de 62,5—70% Na_2S și de 1—2% reziduu insolubil în apă.

Dacă reducerea sulfatului de sodiu nu se face cu un reductor solid (cărbune), ci cu gaze, de exemplu cu hidrogen sau cu oxid de carbon



$$Na_2SO_4+4H_2=Na_2S+4H_2O$$



$$Na_2SO_4+4CO=Na_2S+4CO_2$$

se poate obține imediat produsul finit. In aceste condiții, nu mai sînt necesare operațiile intermediare, de extragere cu apă și de evaporare.

La reducerea sulfatului de sodiu cu hidrogen, sulfatul de sodiu se brichetează întîi cu rumeguș, apoi, respectînd măsurile necesare (pentru a evita explozia), se introduce hidrogen electrolitic. Pînă în prezent, acest proces nu a obținut o utilizare largă în industrie

4. FABRICAREA SĂRURILOR DE ARSEN

Sărurile de arsen se întrebuințează pe scară largă în agricultură, ca otrăvuri pentru distrugerea lăcustelor (insecticide) a rozătoarelor (zoocide) și a altor dăunători ai plantelor agricole. Pentru utilizarea eficace pe cîmp,

insecticidele pe bază de arsen se fabrică sub formă de prafuri fine. Ele reprezintă, de fapt, două grupe de săruri: 1) sărurile acidului arsenios, adică arseniţii; 2) sărurile acidului arsenic, adică arseniaţii.

Arseniţii se obţin în special prin reacţia dintre trioxidul de arsen şi alcaliile corespunzătoare.

Obţinerea arseniaţilor constă în oxidarea trioxidului de arsen la pentoxid de arsen, cu ajutorul diferiţilor oxidanţi, urmată de reacţia cu alcalii şi cu alţi compuşi.

Compuşii arsenului se întrebuinţează, de asemenea, în industria sticlei, a pielăriei, în industria farmaceutică, în aceea de prelucrare a lemnului şi în alte domenii industriale.

Fabricarea trioxidului de arsen

Materia primă principală, sau mai corect, produsul intermediar, pentru fabricarea tuturor sărurilor de arsen şi a altor compuşi ai arsenului, este *trioxidul de arsen* As_2O_3. El se obţine prin prăjirea minereurilor de arsen, sau, ca produs secundar, la prelucrarea minereurilor metalelor neferoase, care conţin totdeauna arsen.

Dintre minereurile de arsen, avînd importanţă industrială de sine stătătoare pentru obţinerea arsenului, fac parte compuşii lui cu sulful — minereurile pe bază de sulfuri — sau compuşii lui cu oxigenul — minereuri pe bază de oxizi. Atît minereurile pe bază de sulfuri, cît şi cele pe bază de oxizi, conţin, de obicei, fier.

Cele mai importante minerale care intră în compoziţia minereurilor cu sulf sînt realgarul As_2S_2 şi auripigmentul As_2S_3. De cele mai multe ori, aceste minerale se însoţesc unul pe celălalt. Sînt foarte răspîndite minereurile arsenopiritice, în care mineralul de bază este arsenopirita sau mispichelul FeAsS. Arsenopirita reprezintă un amestec de două minerale — marcasit FeS_2 şi lölingit $FeAs_2$; compoziţia ei corespunde formulei $FeS_2 \cdot FeAs_2$. Uneori, în aceste minereuri, o parte din fier este înlocuită cu cobalt, cu nichel sau cu alte metale.

Mineralul principal al minereurilor pe bază de oxizi este scoroditul $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$.

Minereurile cu sulf conţin compuşi ai arsenului trivalent, iar minereurile pe bază de oxizi — compuşi ai arsenului pentavalent.

În afară de minereurile pe bază de sulfuri sau de oxizi, se întîlnesc şi minereuri mixte, care conţin, concomitent, arsenopirită şi scorodit.

În U.R.S.S., materia primă pe bază de arsen se întîlneşte sub formă de pirită arsenioasă, de auripigment, realgar, scorodit şi de minereuri polimetalice, care conţin cupru, aur, plumb, stibiu şi alte metale.

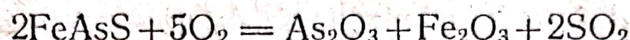
Din punct de vedere economic, este raţional să se prelucreze pe cale termică minereurile care conţin minimum 10—12% As_2O_3. Minereurile cu conţinut mai redus în arsen se supun îmbogăţirii, prin sortarea manuală a minereurilor, sau pe cale umedă, sau prin flotaţie. În industria arsenului a căpătat mare răspîndire îmbogăţirea prin flotaţie.

Obţinerea trioxidului de arsen din minereuri de arsen. În prezent, trioxidul de arsen se obţine atît din minereurile pe bază de sulfuri, cît şi din cele pe bază de oxizi, în special prin *procedeul termic*. În cazul procedeului termic, din minereul prăjit se separă trioxidul de arsen sub formă de vapori, care, la răcire, se condensează direct în stare solidă. Pentru

prelucrarea minereurilor de arsen, în funcție de compoziția lor, se aplică trei feluri de prăjiri: oxidantă, reducătoare și oxido-reducătoare.

Prăjirea oxidantă se aplică la prelucrarea arsenopiritei, a auripigmentului și a realgarului. Oxidarea se face cu oxigenul din aer, la temperatura de 650...800 °C. Alături de arsen, se oxidează sulful, fierul și alți componenți ai materiei prime.

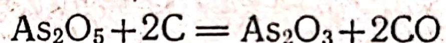
Formarea trioxidului de arsen, la prăjirea arsenopiritei, are loc conform ecuației:



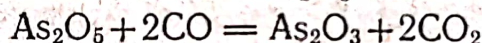
$$2FeAsS+5O_2=As_2O_3+Fe_2O_3+2SO_2$$

O parte din trioxidul de arsen se oxidează la pentoxid de arsen, care, nefiind volatil, trece în cenușă și se pierde. Adaosul unei oarecari cantități de huilă sau de cocs (pentru reducerea pentoxidului de arsen la trioxid de arsen), în materia primă care urmează să fie prăjită, micșorează pierderile de arsen.

Prăjirea reducătoare se aplică la extragerea arsenului din minereurile pe bază de scorodit. În aceste minereuri, arsenul se găsește sub formă de compuși, termic stabili, de arsen pentavalent — săruri ale acidului arsenic. Pentru extragerea arsenului din aceste minereuri, el trebuie redus pînă la starea trivalentă, fapt pentru care este necesară temperatura de 700...800 °C. Ca reducător se utilizează, de obicei, carbonul din combustibil. Procesele care decurg în cazul prăjirii reducătoare pot fi exprimate prin următoarele ecuații:



$$As_2O_5+2C=As_2O_3+2CO$$



$$As_2O_5+2CO=As_2O_3+2CO_2$$

Prăjirea oxido-reducătoare se aplică la prelucrarea minereurilor mixte pe bază de sulfură și de oxid, de exemplu a minereurilor care conțin arsenopirită și scorodit. Procesele de oxidare și de reducere au loc la temperatura de 700...800 °C. La prăjirea minereurilor mixte, pentoxidul de arsen (din scorodit) reacționează cu arsenopirita și, ca rezultat, se formează trioxid de arsen și oxid de fier. Datorită acțiunii reducătoare a arsenopiritei asupra pentoxidului de arsen, cantitatea de carbon adăugat în șarjă poate fi micșorată.

Obținerea trioxidului de arsen prin procedeul termic constă din două procese principale:

1. Prăjirea minereului în cuptoare cu flacără, mecanice sau cu mufă, cu oxidarea arsenului la trioxid, care se îndepărtează sub formă de vapori, împreună cu gazele.

2. Condensarea vaporilor de trioxid de arsen, cu captarea ulterioară a cristalelor în camere sau în filtre electrice.

Produsul obținut conține 80—90% As_2O_3 (șoricioaică). Pentru obținerea produsului cu conținut pînă la 99,5—99,9% As_2O_3, trioxid de arsen se sublimă din produsul cu 80—90% As_2O_3, se condensează și se captează în aceeași aparatură care se întrebuințează în prima fază a procesului. Această operație de purificare a arsenului poartă denumirea de rafinare. Introducerea purificării prealabile a gazelor, în filtre electrice, permite să se obțină, de la început, un produs cu 90% As_2O_3.

Schema tehnologică pentru obținerea trioxidului de arsen pur este alcătuită din următoarele operații principale: pregătirea materiei prime (sortarea, concasarea și măcinarea minereului, pînă la o anumită mărime a bucăților, îmbogățirea minereului, în cazul cînd conține un procent redus de arsen, și uscarea concentratelor); prăjirea minereurilor sau a concentratelor; răcirea, condensarea și recristalizarea trioxidului de arsen și captarea lui; purificarea arsenului (rafinarea); sortarea și ambalarea.

Schema fabricării trioxidului de arsen (pur) este reprezentată în fig. 229. Minereul de arsen, în bucăți cu mărimea pînă la 150 mm, intră la început în concasorul pentru

măcinare în bucăți mari *1*, apoi în concasorul cu valțuri *2*, unde se macină pînă la mărimea de 3—5 mm a particulelor. Din concasorul cu valțuri, minereul se trimite, cu ajutorul elevatorului *3*, pe ciururile *4*. Bucățile mari, care nu trec prin ciur, se reîntorc în concasorul *2*, pentru concasare suplimentară; bucățile mici, trecute prin ciur, sînt duse, de elevatorul *5*, în cuptorul de prăjire *6*.

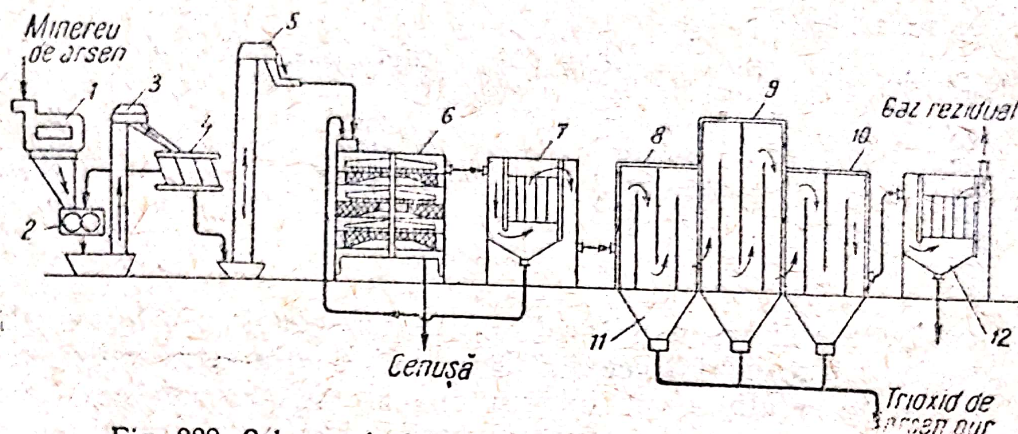


Fig. 229. Schema de fabricare a trioxidului de arsen (pur):
1 — concasor pentru bucăți mari; *2* — concasor cu valțuri; *3* și *5* — elevatoare; *4* — ciururi; *6* — cuptor de prăjire; *7* — filtru electric; *8* — camera prealabilă; *9* — cristalizor; *10* — camera finală; *11* — silozuri pentru produsul finit; *12* — filtru electric

In cuptoarele de prăjire *6*, sub influența temperaturii înalte (650...800°), trioxidul de arsen trece în stare de vapori și intră, împreună cu gazele de ardere, în instalația de separare a prafului. După prăjirea minereului, cenușa se descarcă în vagonete închise și se transportă la haldă.

Gazele ies din cuptor cu temperatura de 500...600 °C și, pe măsură ce înaintează, se răcesc; trioxidul de arsen cristalizează și se separă, sub formă de praf alb. Gazele evacuate din cuptor antrenează, împreună cu vaporii de trioxid de arsen, o cantitate foarte mare de praf de minereu, care, depunîndu-se împreună cu trioxidul de arsen cristalin, îl impurifică. Din această cauză gazele fierbinți se purifică în prealabil de praf, în filtrul electric *7* (uneori, în locul filtrelor electrice se instalează cicloane, baterii de cicloane sau camere de praf). Praful depus în filtrele electrice, împreună cu o parte din trioxidul de arsen, se trimite din nou în cuptorul *6*.

Gazele de ardere desprăfuite, avînd temperatura de 400...450 °C, pătrund, din filtrele electrice, în instalația de separare, alcătuită de obicei din camera *8*, din turnul-cristalizor *9* și din camera finală *10*; camera *8* servește la separarea prafului de minereu rămas în gaze, cum și la răcirea gazelor la temperatura de cristalizare a trioxidului de arsen. Cristalizarea cele mai mari părți a trioxidului de arsen are loc în turnul-cristalizator *9*. In camera finală *10* se separă cristale mai mici de trioxid de arsen. Trioxidul de arsen (pur) se scurge periodic în silozurile *11*, montate sub camerele de separare. Produsul finit se introduce în butoaie de oțel. Butoaiele se acoperă cu un capac, se sudează, se ambalează în butoaie de lemn și, în această stare, se trimit la depozitul de produs finit.

Gazele care ies din camera finală, avînd temperatura de 80...90 °C și conținînd circa 0,5% bioxid de sulf, intră în filtrul electric *12*, unde se purifică definitiv de resturile de arsen, aflate sub formă de praf, apoi, cu ajutorul ventilatorului (nu este arătat pe schemă), sînt evacuate în atmosferă sau sînt absorbite într-o coloană specială. Trioxidul de arsen (pur), separat în filtrul electric, se strînge în siloz, de unde se îndreaptă spre depozitul de produse finite.

Prăjirea minereurilor de arsen și a concentratelor acestora se realizează în special în cuptoare mecanice cu mai multe etaje, asemănătoare cu acelea care se întrebuințează la prăjirea piritei. Principiul de funcționare al acestor cuptoare și construcția lor au fost descrise în cap. XIII, pag. 401. Temperatura maximă în cuptoare atinge 800 °C; temperatura cenușii evacuate din cuptor este de 150...200 °C; conținutul în arsen al cenușii, în funcție de materia primă, variază în limitele 0,5—1,5%.

Obținerea trioxidului de arsen din gazele cuptoarelor metalurgice. O mare parte din producția mondială de trioxid de arsen se obține prin separarea lui din gazele reziduale rezultate la elaborarea metalelor neferoase

și a celor nobile. Trioxidul de arsen obținut în felul acesta poartă denumirea de *arsen din gaze*. Conținutul în trioxid de arsen al gazelor depinde de conținutul în arsen al materiei prime și de regimul de prăjire a minereului. Valorile presiunii de vapori a trioxidului de arsen, la diferite temperaturi se redau mai jos:

Temperatura, °C	Presiunea de vapori, mm col. Hg	Temperatura, °C	Presiunea de vapori, mm col. Hg
60	$2 \cdot 10^{-7}$	200	2,22
80	$2 \cdot 10^{-5}$	240	6,1
100	$3,5 \cdot 10^{-4}$	260	16,3
120	$1,95 \cdot 10^{-3}$	280	42,1
150	0,012	300	90,5
170	0,15		

Din datele de mai sus rezultă că, la răcirea gazelor la temperatura de 60 °C, practic, tot arsenul trece în stare solidă, din care cauză poate fi separat din gaze relativ ușor, într-un aparat de desprăfuire. În multe fabrici de arsen se prelucrează exclusiv arsen din gazele rezultate în metalurgia metalelor neferoase. Procedeul de separare a arsenului din gazele reziduale este atît de perfecționat, încît este rentabil chiar la un conținut de 0,25—0,5% arsen în minereul inițial. Datorită faptului că la acest procedeu de obținere a arsenului se elimină cheltuielile pentru pregătirea materiei prime conținînd arsen, prețul de cost al arsenului din gaze este mult mai scăzut decît în cazul obținerii lui speciale.

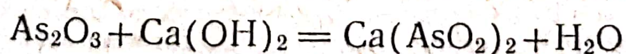
Rafinarea trioxidului de arsen brut. Trioxidul de arsen brut, care conține 80—90% As_2O_3, praf de minereu, SiO_2, Fe_2O_3 și alte impurități, se rafinează, pentru obținerea produsului de calitate superioară.

Procedeul de rafinare constă în distilarea trioxidului de arsen brut, la temperatura de 500...600 °C, în cuptoare cu reverberație, cu mufă, sau în alte tipuri de cuptoare, urmată de separarea trioxidului de arsen, într-un separator de praf. Gradul de extragere a trioxidului de arsen, la rafinare, este de circa 85%. Conținutul în As_2O_3 al cenușii variază în limitele 13—16%. Cenușa cu această compoziție se prăjește, de obicei, din nou, în cuptor, pentru extragerea trioxidului de arsen rezidual.

Fabricarea arseniților

Arseniții se obțin prin reacția dintre trioxidul de arsen și soluțiile de alcalii sau de alți compuși cu caracter bazic. Reacția se realizează în aparate cu agitatoare; produsele obținute se filtrează, se usucă și se macină. În agricultură, utilizarea cea mai mare au obținut-o arsenitul de calciu $Ca(AsO_2)_2$, arsenitul de sodiu Na_2HAsO_3, verdele de Paris și verdele lui Scheele.

Obținerea arsenitului de calciu. Arsenitul de calciu se formează prin reacția dintre trioxidul de arsen și laptele de var, conform ecuației:



$$As_2O_3 + Ca(OH)_2 = Ca(AsO_2)_2 + H_2O$$

Arsenitul de calciu format este insolubil în apă și se separă sub formă de precipitat.

Procesul de obținere a arsenitului de calciu se realizează, de obicei, într-un reactor cilindric din oțel, cu fund conic, înzestrat cu agitator și cu serpentină de abur. În reactor se introduce soluția primară (obținută la

filtrarea arsenitului de calciu de la reacția precedentă) și laptele de var. Amestecînd soluția și încălzind-o la temperatura de 50 . . . 60 °C, în reactor se încarcă și trioxidul de arsen în cantitate corespunzătoare. Amestecul de reacție este apoi încălzit la temperatura de 90 °C. Arsenitul de calciu format se filtrează pe un filtru rotativ cu vid, se usucă și se macină, apoi se ambalează. Soluția mamă, rămasă de la filtrare, se întoarce din nou în reactor. Produsul tehnic conține minimum 62% As_2O_3 și 1% umiditate.

În afară de procedeul pe cale „umedă", descris mai sus, pentru obținerea arsenitului de calciu se utilizează și procedeul pe cale „semiuscată", care constă în următoarele. Trioxidul de arsen uscat se amestecă timp de 10—15 min cu pulbere uscată de var stins; apoi, în reactor se introduce apă caldă (60 . . . 70 °C) și se agită timp de cîteva ore. Sfîrșitul reacției se determină analizînd masa, al cărei conținut în trioxid de arsen liber trebuie să fie de maximum 0,5%. Masa de reacție, care se prezintă sub forma unei paste, se trimite în uscător, unde este uscată cu gaze calde de ardere, pînă la o umiditate de maximum 1%.

Pentru obținerea prin acest procedeu a 1 t de arsenit de calciu tehnic, se consumă următoarele cantități de materiale și de energie:

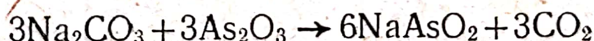
Trioxid de arsen pur (As_2O_3, 100%), t	0,66
Pulbere de var stins (CaO, 100%), t	0,32
Energie electrică, kWh	250
Combustibil (7 000 kcal), t	0,35

Obținerea arsenitului de sodiu. Arsenitul de sodiu se obține prin reacția dintre sodă și trioxid de arsen. Produsul finit, sub formă de pastă, conține minimum 52,5% As_2O_3 și maximum 18% umiditate. Produsul se fabrică și sub formă de praf fin sau măcinat grosolan, care conține 79—82% As_2O_3, maximum 1% reziduu insolubil în apă și 1% umiditate.

Obținerea verdelui de Paris și a verdelui lui Scheele. *Verdele de Paris*, datorită toxicității lui, este un insecticid răspîndit. El este o sare dublă de acetat de cupru și arsenit de cupru, avînd compoziția $3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2$.

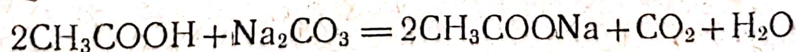
Materiile prime pentru fabricarea verdelui de Paris sînt trioxidul de arsen, acidul acetic, soda și sulfatul de cupru.

Procesul de obținere a verdelui de Paris constă în următoarele: într-o soluție de sodă, încălzită la temperatura de 60 . . . 70 °C, luată în exces față de calculul stoechiometric, se introduce trioxid de arsen. Se formează metaarsenitul de sodiu:



$$3Na_2CO_3 + 3As_2O_3 \rightarrow 6NaAsO_2 + 3CO_2$$

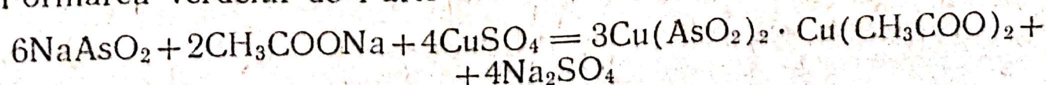
În soluția de metaarsenit de sodiu, sub încălzire și sub agitare continuă, se adaugă acid acetic, care reacționează cu excesul de sodă:



$$2CH_3COOH + Na_2CO_3 = 2CH_3COONa + CO_2 + H_2O$$

Într-un alt rezervor, sulfatul de cupru se dizolvă în apă, prin încălzire cu abur, la temperatura de 70 °C. În soluția de sulfat de cupru se introduce soluția de metaarsenit de sodiu și apoi acid acetic, menținînd temperatura de 90 . . . 95 °C. Pentru ca reacția să aibă loc complet și pentru îndepărtarea din soluție a ionilor de cupru, excesul de acid acetic se neutralizează cu sodă.

Formarea verdelui de Paris are loc conform ecuației:



$$6NaAsO_2 + 2CH_3COONa + 4CuSO_4 = 3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2 + 4Na_2SO_4$$

Suspensia obținută se filtrează, precipitatul se usucă și se macină pînă la o pulbere fină; soluția mamă, care conține sulfat de sodiu, se aruncă.

Pentru obținerea a 1 t de verde de Paris se consumă următoarele materii prime:

Trioxid de arsen pur (100%)	0,575
Sulfat de cupru ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 100%)	1,0
Sodă calcinată (100%)	0,415
Acid acetic (100%)	0,127

Din datele de mai sus rezultă că fabricarea verdelui de Paris este legată de un consum mare de materii prime costisitoare.

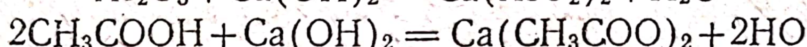
Aparatura pentru obținerea verdelui de Paris nu este complicată; ea este alcătuită din vase cu agitatoare, din filtre și din uscătoare.

Produsul pur conține 58,6% As_2O_3, 31,4% CuO și 11,8% CH_3COOH. Produsul comercial conține As_2O_3 și CuO în cantități puțin mai mici.

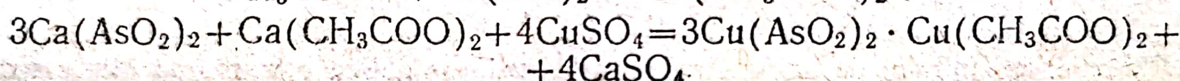
În anul 1936, în locul verdelui de Paris s-a propus fabricarea *verdelui lui Scheele*. Avantajul pe care îl prezintă acest procedeu este înlocuirea sodei calcinate, costisitoare, prin var stins, mai accesibil și mai ieftin. Procesul de formare a verdelui lui Scheele decurge conform următoarelor reacții:



$$As_2O_3 + Ca(OH)_2 = Ca(AsO_2)_2 + H_2O$$



$$2CH_3COOH + Ca(OH)_2 = Ca(CH_3COO)_2 + 2HO$$



$$3Ca(AsO_2)_2 + Ca(CH_3COO)_2 + 4CuSO_4 = 3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2 + 4CaSO_4$$

Datorită faptului că sulfatul de calciu format se separă sub formă de precipitat, împreună cu sarea complexă, nu mai este necesară spălarea produsului sub forma de pastă, ceea ce scurtează foarte mult ciclul de producție. Restul schemei de producție este similară cu schema obținerii verdelui de Paris.

In procedeul lui Scheele se consumă o cantitate mai mică de materii prime costisitoare. Consumul aproximativ de materii prime (în tone, pentru 1 t de produs finit) este:

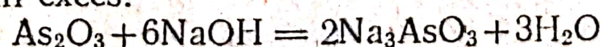
Trioxid de arsen pur (As_2O_3, 100%)	0,35
Pulbere de var stins (CaO, 100%)	0,6
Sulfat de cupru ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 100%)	0,6
Acid acetic (100%)	0,075

Fabricarea arseniaților

Dintre arseniați, cea mai mare importanță și utilizare, ca mijloc de combatere a dăunătorilor culturilor agricole, a obținut-o arseniatul de calciu (contra gîndacilor curculionide care atacă bumbacul și contra altor dăunători ai culturilor agricole). Se utilizează, de asemenea, arseniații de sodiu și de plumb.

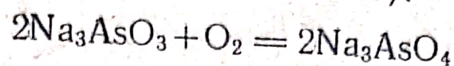
Procedeul alcalin de fabricare a arseniatului de calciu. Arseniatul de calciu $Ca_3(AsO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$ se formează prin reacția dintre laptele de var și pentoxidul de arsen. Materiile prime principale sînt laptele de var și trioxidul de arsen, care, cu ajutorul oxigenului din aer, se oxidează la pentoxid de arsen.

Principiul unuia din procedeele pe cale umedă, larg răspîndite, de fabricare a arseniatului de calciu, constă în următoarele: întîi se prepară soluția de arsenit de sodiu, prin reacția dintre trioxid de arsen pur și hidroxid de sodiu în exces:



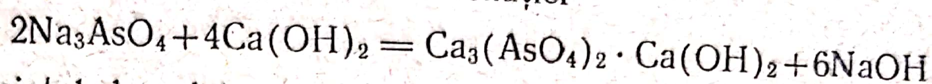
$$As_2O_3 + 6NaOH = 2Na_3AsO_3 + 3H_2O$$

Soluția obținută de arsenit de sodiu (avînd minimum 50 g As_2O_3 la litru) este oxidată la arseniat de sodiu, cu ajutorul oxigenului din aer (în prezența sulfatului de cupru, drept catalizator):



$$2Na_3AsO_3+O_2=2Na_3AsO_4$$

Soluția de arseniat de sodiu se scurge în vasul cu agitator, unde se tratează cu lapte de var, încălzit la temperatura de 90 °C. Formarea arseniatului de calciu decurge conform ecuației



$$2Na_3AsO_4+4Ca(OH)_2=Ca_3(AsO_4)_2\cdot Ca(OH)_2+6NaOH$$

Arseniatul de calciu, separat sub formă de precipitat, se filtrează și se usucă. Soluția mamă se recirculă, pentru dizolvarea porțiunilor noi de trioxid de arsen pur. Teoretic, arseniatul de calciu poate conține 48,8% As_2O_5. Produsul tehnic conține 40±2% As_2O_5, maximum 0,6% As_2O_3+ $+As_2O_5$ solubil în apă, maximum 1% umiditate și minimum 2% alcalii exprimate în CaO.

Schema tehnologică de obținere a arseniatului de calciu este reprezentată în fig. 230. Soluția de hidroxid de sodiu se golește periodic în preîncălzitorul *1*, care conține soluția mamă de hidroxid, reintrodusă în circuit. Amestecul, încălzit la temperatura de 85...99 °C, intră în rezervorul de dizolvare *2*, în care se aduce trioxidul de arsen din silozul-cîntar *3*. Reacția dintre trioxidul de arsen și hidroxidul de sodiu decurge sub agitare continuă și încălzire cu abur. Arsenitul de sodiu format se trece, cu ajutorul pompei centrifuge, în vasul intermediar sau direct în aparatul de oxidare *4*, în care, imediat după aceasta, se introduce soluția de sulfat de cupru, din vasul de măsură — amestecător *5*.

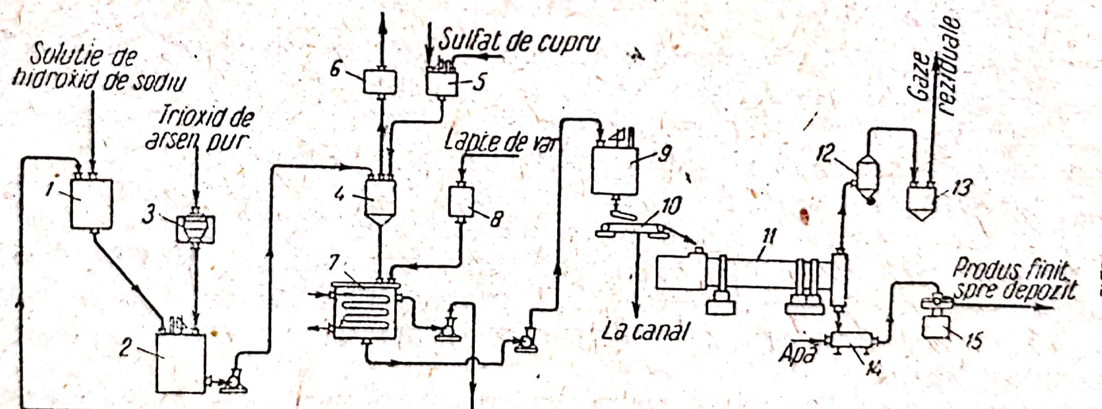


Fig. 230. Schema de fabricare a arseniatului de calciu:

1 — preîncălzitor; *2* — rezervor de dizolvare; *3* — siloz-cîntar; *4* — aparat de oxidare; *5* — vas de măsură-amestecător; *6* — separator de picături-răcitor; *7* — vas de precipitare; *8* — aparat de măsură; *9* — rezervor cu agitator; *10* — filtru cu vid, cu bandă; *11* — uscător; *12* — baterie de cicloane; *13* — filtru umed; *14* — răcitor cu transportor elicoidal; *15* — moară

Aerul necesar pentru oxidarea arsenitului se introduce în reactor cu ajutorul unui injector cu abur, iar excesul de aer, saturat cu vapori de apă, se evacuează în atmosferă prin separatorul de picături-răcitor *6*. După terminarea oxidării, soluția se scurge în vasul de precipitare *7*, în care, concomitent, se introduce laptele de var din aparatul de măsură *8*. Precipitarea se face sub agitare continuă și încălzire la temperatura de 90 °C, cu ajutorul serpentinei. După terminarea reacției, se oprește funcționarea agi-

tatorului și alimentarea cu abur; în timpul acesta are loc depunerea precipitatului și limpezirea soluției mamă. Soluția limpezită, din vasul *7*, se trece, cu ajutorul pompei centrifuge, în preîncălzitorul *1*.

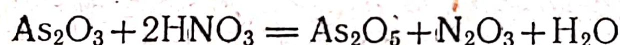
Precipitatul de arseniat de calciu se spală de cîteva ori cu apă curată, încălzită la temperatura de 60 °C, pentru îndepărtarea hidroxidului pe care îl conține; apoi, precipitatul se trece în rezervorul cu agitator *9* și, după aceea, în filtrul cu vid, cu bandă, *10*. Uscarea precipitatului se face în uscătorul cilindric *11*, încălzit cu gaze calde de ardere. Gazele reziduale trec prin bateria de cicloane *12* și prin filtrul umed *13* și se evacuează în atmosferă.

Arseniatul uscat se răcește în răcitorul cu transportor elicoidal *14* și se macină în moara *15*. Produsul finit se introduce, cu ajutorul unui aparat special, în butoaie de oțel, care apoi se introduc în butoaie de lemn.

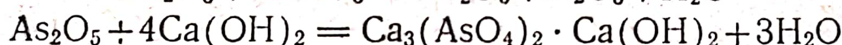
La fabricarea arseniatului de calciu prin procedeul descris mai sus, pentru 1 t de produs finit se consumă aproximativ următoarele materiale (în tone):

Trioxid de arsen pur (As_2O_3, 100%)	0,43
Var (CaO, 100%)	0,7
Hidroxid de sodiu (100%)	0,2
Sulfat de cupru ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 100%)	0,025

Procedeul cu acid azotic, de obținere a arseniatului de calciu. În acest procedeu, arseniatul de calciu se obține prin oxidarea suspensiei de As_2O_3 cu acid azotic diluat (30—32%). Pentoxidul de arsen rezultat se combină cu laptele de var, cu formarea de arseniat de calciu. Procesul de formare a arseniatului de calciu decurge conform următoarelor ecuații:



$$As_2O_3+2HNO_3=As_2O_5+N_2O_3+H_2O$$



$$As_2O_5+4Ca(OH)_2=Ca_3(AsO_4)_2\cdot Ca(OH)_2+3H_2O$$

La oxidarea As_2O_3 cu acid azotic 30—32% se formează pentoxid de arsen de concentrație suficientă (50—58%), totuși viteza de oxidare nu este mare. Viteza de reacția crește considerabil dacă oxidarea se conduce în prezența unor catalizatori (acid clorhidric, acid iodhidric). Pentru prevenirea formării de azotat de calciu, în cazul reacției dintre acid azotic și lapte de var, procesul se conduce cu un exces de 2—3% As_2O_3. Trioxidul de arsen neintrat în reacție se separă, după terminarea oxidării, și se trimite din nou la oxidare. Pentru obținerea arseniatului de calciu de calitate superioară se întrebuințează trioxid de arsen care conține maximum 5% impurități.

Procesul se realizează în reactoare cu funcționare periodică, înzestrate cu manta de abur și cu agitator. La început, în reactor se introduce circa 30% din cantitatea necesară de acid azotic, se încălzește la temperatura de 75 . . . 80 °C, apoi se introduce, treptat, trioxidul de arsen. Reacția se conduce în prezența unei cantități mici de catalizator. După 3—4 h de la începutul reacției, se adaugă, treptat, restul de acid azotic. Pentru a preveni formarea abundentă a spumei, în reactor se adaugă acizi naftenici sulfonați (contact Petrov), în cantitate de 30—40 g la 1 t de arsenit. La sfîrșitul reacției, temperatura din reactor se ridică la 90 . . . 100 °C și masa de reacție se amestecă timp îndelungat. Oxizii de azot, care se degajă în urma reacției, sînt aspirați de ventilator, se diluează cu aer, pentru oxidarea NO în NO_2, și se trimit pentru absorbție în turnuri, în care circulă acid diluat.

După terminarea reacției, soluția de pentoxid de arsen se filtrează, se diluează cu apă pînă la concentrația de 10—12% și se trimite în rezervorul de decantare, unde se precipită cu lapte de var, încălzit, în prealabil, la temperatura de 90 °C. Soluția, conținînd precipitatul de arseniat de calciu intră în filtrul rotativ cu vid, apoi în uscătorul cu vid, încălzit cu abur. Filtratul se utilizează la diluarea pentoxidului de arsen concentrat și la prepararea laptelui de var.

Descărcarea produsului din uscător se face pe cale pneumatică. Arseniatul se transportă în curent de aer, prin conducte, și se depune în separatorul de aer, din care intră în siloz.

Pentru 1 t de produs finit se consumă aproximativ următoarele cantități:

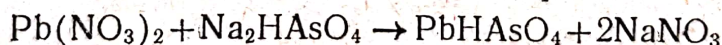
Trioxid de arsen pur (As_2O_3, 100%), t	0,37
Acid azotic (49%), t	circa 0,07
Var (CaO, 100%), t	0,5
Acid iodhidric, kg	0,02
Abur, t	3
Apă, m^3	70
Energie electrică, kWh	54

Procedeul cu acid azotic, de obținere a arseniatului de calciu, prezintă următoarele avantaje față de cel alcalin: 1) nu este necesară decantarea îndelungată a arseniatului de calciu, înainte de filtrare; 2) viteza de filtrare este de două-trei ori mai mare; 3) filtratul se utilizează din nou în proces; 4) durata de funcționare a pînzei de filtrare este mai mare. Dezavantajul pe care îl prezintă procedeul cu acid azotic este coroziunea puternică a aparaturii, ceea ce necesită întrebuințarea unor materiale rezistente. Dezavantajul esențial al procedeului alcalin este necesitatea întrebuințării de hidroxid de sodiu, costisitor, de cantități mari de ape de spălare etc.

Arseniatul de sodiu poate fi obținut fie prin reacția dintre pentoxidul de arsen și hidroxidul de sodiu, fie prin oxidarea arsenitului de sodiu cu oxigen, în prezența unui catalizator.

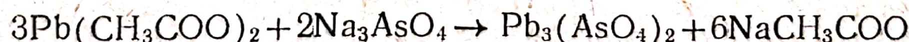
Obținerea arseniatului de plumb. Se produc doi arseniați de plumb: arseniatul acid $PbHAsO_4$ și cel neutru $Pb_3(AsO_4)_2$. Uneori, se obține un amestec al acestor două săruri.

Procedeul de obținere a arseniaților de plumb constă în reacția dintre arseniatul de sodiu și azotatul sau acetatul de plumb:



$$Pb(NO_3)_2 + Na_2HAsO_4 \rightarrow PbHAsO_4 + 2NaNO_3$$

sau



$$3Pb(CH_3COO)_2 + 2Na_3AsO_4 \rightarrow Pb_3(AsO_4)_2 + 6NaCH_3COO$$

Precipitatul de arseniat de plumb se filtrează și se usucă.

Se utilizează și alte procedee de obținere a arseniatului de plumb, de exemplu reacția dintre arseniatul de sodiu și oxidul de plumb etc.

Arseniatul de plumb conține circa 30% As_2O_5 și se întrebuințează direct ca insecticid sau, amestecat cu alți componenți, la prepararea diferitelor insecticide.

Prelucrarea hidrometalurgică a minereurilor de arsen pe bază de oxizi. Arseniații pot fi obținuți prin prelucrarea directă a minereurilor de arsen pe bază de oxizi, prin procedeul hidrometalurgic.

Procedeul hidrometalurgic se bazează pe extragerea arsenului din minereuri sub formă de oxizi, prin tratarea minereurilor respective cu soluții

alcaline. Ulterior, soluțiile obținute se supun reacțiilor de dublu schimb, de exemplu cu lapte de var; în acest fel se obține arseniatul de calciu.

Procedeele hidrometalurgice de extragere a arsenului din minereuri au fost cercetate în laborator și pe scară industrială; totuși, ele nu au obținut încă o răspîndire largă în industrie.

BIBLIOGRAFIE

1. *A. M. Dubovițki* și *A. I. Sereșevski*, Tehnologia îngrășămintelor minerale, Goshimizdat, 1947.
2. Tehnologia acidului fosforic, a superfosfatului dublu și a fosfaților de amoniu. Culegere de lucrări NIUIF, nr. 153, sub redacția lui *S. I. Volfkovici*, Goshimizdat, 1940.
3. *E. V. Brițke* și *N. E. Pestov*, Obținerea acidului fosforic pe cale termică. Lucrările Institutului de cercetări pentru îngrășăminte, nr. 59, 1929.
4. *S. I. Volfkovici, L. E. Berlin, A. A. Sokolovski, N. N. Postinikov* și alții. Prelucrarea apatitelor de Hibnî în îngrășăminte. Lucrările Institutului de cercetări științifice pentru îngrășăminte, nr. 95, 1930.
5. *S. I. Volfkovici, A. I. Loghinova, A. P. Belopolski*, Analiza fizico-chimică și tehnologică a procesului de descompunere a fosfaților cu acid azotic, cu obținerea de îngrășăminte, Analele Acad. de Științe a U.R.S.S., Secția științe chimice, nr. 5, 1940.
6. *P. M. Lukianov*, Curs de tehnologie chimică a substanțelor minerale, partea a treia, Fabricarea sărurilor minerale, Goshimizdat, ediția 1, 1932; ediția 3, 1933.
7. *M. E. Pozin*, Tehnologia sărurilor minerale, Editura Tehnică, 1953.
8. *A. B. Bekturov*, Studiul chimiei și al tehnologiei chimice a termofosfaților, 1948.
9. *L. E. Berlin*, Fabricarea acidului boric, a boraxului și a îngrășămintelor cu bor, Goshimizdat, 1950.
10. *S. I. Volfkovici*, Prelucrarea chimică a minereurilor care conțin bor, Analele Acad. de Științe a U.R.S.S., Secția științe chimice, nr. 4, 1946.
11. *G. N. Bogacev* și *S. I. Guz*, Fabricarea criolitului, a fluorurii de aluminiu și a fluorurii de sodiu, Metallurghizdat, 1940.

CAPITOLUL XVII

FABRICAREA PRODUSELOR SODICE

1. NOŢIUNI GENERALE

În U.R.S.S., sub denumirea generală de sodă, în industrie, în comerţ şi în uzul casnic se înţeleg cîteva produse: *soda calcinată* sau carbonatul de sodiu anhidru Na_2CO_3; *carbonatul acid* $NaHCO_3$; *soda cristalizată* $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ şi $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, şi *soda caustică* sau hidroxidul de sodiu NaOH.

Dintre aceste produse, rolul cel mai important îl are soda calcinată, care este materialul de bază pentru obţinerea restului de produse sodice: hidroxid de sodiu, carbonat acid de sodiu şi sodă cristalizată. Soda calcinată se întrebuinţează pe scară largă la fabricarea multor produse chimice, cum şi la fabricarea săpunului, a sticlei, în industriile petrolieră, metalurgică, textilă, a pielăriei, a celulozei, alimentară, a hîrtiei, a lacurilor şi vopselelor etc.

Carbonatul acid de sodiu se întrebuinţează în industria alimentară, în patiserie şi în industria chimico-farmaceutică; el se întrebuinţează, de asemenea, la obţinerea apelor minerale artificiale, în medicină, cum şi în compoziţia amestecurilor pentru stingătoarele de incendiu etc.

Soda cristalizată (cu 10 molecule de apă sau cea cu o singură moleculă de apă) se întrebuinţează în special în industria textilă, în uzul casnic etc.

Consumul tot mai mare de sodă calcinată, în multe domenii ale economiei naţionale, stimulează creşterea continuă a producţiei ei. Directivele celui de-al XIX-lea Congres al Partidului cu privire la cel de-al cincilea plan cincinal, pe anii 1951—1955, prevăd creşterea producţiei de sodă calcinată cu circa 84% şi creşterea producţiei de sodă caustică cu 79%.

Proprietăţile sodei calcinate. Carbonatul de sodiu pur se prezintă sub forma unei pulberi cristaline, albe, cu greutatea specifică de 2,533 g/cm³ şi cu punctul de topire de 851 °C. Cu apa, carbonatul de sodiu formează o serie de hidraţi, de exemplu: $Na_2CO_3 \cdot H_2O$; $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$; $Na_2CO_3 \times \times 10H_2O$. Soluţiile apoase de sodă au proprietăţi puternic alcaline. Conform standardului sovietic în vigoare, se disting trei calităţi de sodă calcinată: 1) tehnică; 2) fotografică; 3) optică. Condiţiile tehnice pe care trebuie să le îndeplinească aceste calităţi de sodă calcinată sînt date în tabela 36.

Dacă soda calcinată tehnică este destinată industriei nichelului, se normează conţinutul în carbonat de magneziu (maximum 0,05%). Pentru industria aluminiului se normează conţinutul în sulfat de sodiu (maximum 0,1%). Pentru industria sticlei şi pentru emailare se normează conţinutul în fier (maximum 0,02%).

Soda calcinată se ambalează în saci de hîrtie confecţionaţi din patru-cinci-şase foi. Transportul sodei calcinate se face în vagoane închise de cale ferată.

Tabela 36

Condiţiile pe care trebuie să le îndeplinească soda calcinată

Caracteristici	Sodă calcinată tehnică	Sodă calcinată fotografică	Sodă calcinată optică
Alcalinitate totală, exprimată în Na_2CO_3, % min.	95	95	96
Pierdere în greutate la calcinare, % max.	3,5	3,5	2,5
Substanţe insolubile în apă, % max.	La dizolvare, o tulbureală uşoară	0,1	0,03
Conţinut în NaCl, % max. . . .	1	1	0,5
Conţinut în Na_2SO_4, % max. . .	Nu se determină	0,1	0,05
Conţinut în Fe, % max.	Nu este normat	0,01	0,005

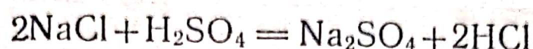
Soda naturală. Soda a fost cunoscută şi întrebuinţată încă înaintea erei noastre. Ea se extrăgea din cenuşa unor alge marine sau din zăcăminte naturale. În natură, soda se întîlneşte sub formă de $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ („trona"), sub formă de sodă cristalizată $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, cum şi sub formă de soluţie în ape minerale alcaline, la evaporarea cărora se formează „trona". Soda se găseşte în apa sărată a unor lacuri. Cantităţi mari de sodă se aglomerează în unele plante de litoral, în special pe litoralul Mării Mediterane. Cenuşa acestor plante conţine pînă la 30% sodă. Industria sticlei din Veneţia, vestită, la timpul ei, a consumat sodă obţinută exclusiv din cenuşa plantelor. În prezent, procedeul de obţinere a sodei din cenuşa plantelor a pierdut din importanţă şi reprezintă numai interes local.

La începutul secolului al XIX-lea, preţul de cost ridicat al sodei naturale şi cantităţile disponibile limitate au început să frîneze dezvoltarea unor ramuri importante ale industriei, ca fabricarea sticlei, a săpunului, a pielii etc., din care cauză a apărut necesitatea fabricării sodei pe cale artificială.

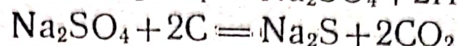
Procedee de fabricare a sodei prin sinteză. În anul 1791 Leblanc a realizat procedeul de fabricare a sodei *) prin sinteză, din materii prime minerale larg răspîndite în natură — clorură de sodiu, piatră de var şi cărbune. Principiul fabricării sodei calcinate, prin acest procedeu, constă în topirea, la temperatura de 950 . . . 1 000°C, a unui amestec de sulfat de sodiu (obţinut prin acţiunea acidului sulfuric asupra clorurii de sodiu, v. pag. 515) cu piatră de var şi cu cărbune, în cuptoare rotative. Topitura de sodă (sodă brută), formată în cuptor, se supune măcinării şi tratării cu apă (dizolvării). Astfel, soda trece în soluţie, iar sulfura de calciu, carbonatul de calciu neintrat în reacţie, şi impurităţile mecanice, rămîn în stare solidă. Soluţia de sodă obţinută se trata cu cantităţi mici de bioxid de carbon şi cu oxidanţi; prin soluţia de sodă se sufla aer, pentru transformarea parţială în sodă a hidroxidului de sodiu format şi pentru descompunerea sulfurii de sodiu, aflate în soluţie sub formă de impuritate. După aceasta, soluţia se decanta şi se evapora, iar reziduul obţinut se calcina şi se măcina.

*) Pentru prima dată, soda a fost obţinută pe cale sintetică în laborator, din sulfat de sodiu, de către academicianul Lacsman, din Petersburg, cu 27 de ani înaintea lui Leblanc.

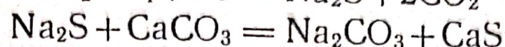
Fabricarea sodei prin procedeul Leblanc se poate reprezenta prin următoarele ecuații:



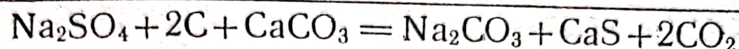
$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$$



$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$$

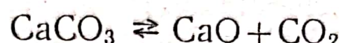


$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$$



$$Na_2SO_4 + 2C + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS + 2CO_2$$

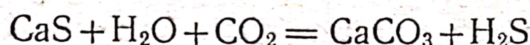
În afară de aceste reacții, la temperatura de circa 1 000 °C are loc disocierea carbonatului de calciu, conform ecuației



$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

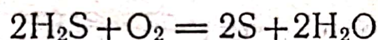
Oxidul de calciu format, reacționînd cu bioxidul de carbon, se transformă, parțial, din nou, în carbonat de calciu, care, cu sulfura de sodiu, formează soda.

La tratarea cu bioxid de carbon a reziduurilor solide, obținute după extragerea cu apă a topiturii sodice, se separă hidrogen sulfurat:



$$CaS + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + H_2S$$

Acest hidrogen sulfurat se oxida la sulf elementar, în exces de aer, în prezența oxidului de fier incandescent, sau a bauxitei incandescente:



$$2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O$$

Sulful rezultat se prelucra, ulterior, în acid sulfuric.

Astfel, procesul de obținere a sodei prin procedeul Leblanc se poate considera ca un proces ciclic, în care, ca materii prime, se întrebuințează numai clorura de sodiu, piatra de var și apa. Produsele finale sînt: soda și acidul clorhidric.

Unul din dezavantajele acestui proces a fost necunoașterea în acel timp a utilizării cantităților mari de acid clorhidric, care se evacuau în atmosferă. Interzicerea de a evacua în atmosferă gazele conținînd peste 0,5 g HCl/m^3 a servit ca impuls pentru căutarea procedeelor de utilizare a acidului clorhidric. S-au propus procedee de întrebuințare industrială a acidului clorhidric în vederea obținerii clorului, ceea ce a prelungit pentru un oarecare timp existența procedeului Leblanc. Cînd s-a descoperit procedeul de obținere directă a clorului prin electroliza soluțiilor de clorură de sodiu, producția sodei prin procedeul Leblanc a scăzut considerabil.

Dezavantajele cele mai importante ale acestui procedeu au fost: necesitatea conducerii reacției fundamentale, de topire, la temperatură înaltă, legată de un consum mare de combustibil; aparatură mare pentru executarea procesului; consum mare de forță de lucru etc.

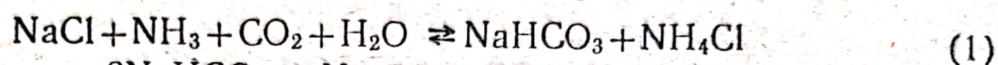
În U.R.S.S., pe baza sulfatului de sodiu natural, s-a elaborat un procedeu de obținere a sodei, asemănător, din punct de vedere al reacțiilor, cu procedeul Leblanc, însă deosebit în ceea ce privește schema și aparatura.

În jurul anului 1860 s-a propus *procedeul amoniacal* de fabricare a sodei. Principiul obținerii sodei prin acest procedeu constă în tratarea succesivă a soluției de clorură de sodiu cu amoniac și cu bioxid de carbon, în urma cărui fapt se formează carbonat acid de sodiu, sub formă de precipitat, care, prin calcinare, poate fi transformat în sodă calcinată.

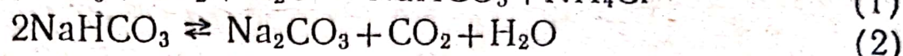
În procesul luptei de concurență cu procedeul amoniacal, uzinele care lucrau conform procedeului Leblanc au introdus o serie de perfecționări.

Totuși, încă la sfîrșitul secolului trecut, procedeul Leblanc a fost înlocuit complet de procedeul amoniacal, acesta din urmă fiind mai rațional și mai economic.

Reacțiile chimice, care au loc la obținerea sodei prin procedeul amoniacal, pot fi reprezentate prin următoarele ecuații generale:



$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl \qquad (1)$$

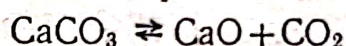


$$2NaHCO_3 \rightleftarrows Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \qquad (2)$$

Prima ecuație reprezintă reacția reversibilă care are loc în direcția dorită, adică de la stînga la dreapta, la temperaturi scăzute (circa 30 °C). La temperaturi de circa 70 °C și mai înalte, reacția are loc în sens invers. A doua reacție este, de asemenea, reversibilă; de la stînga la dreapta ea are loc la temperaturi înalte; la rece, este posibil ca soda calcinată să absoarbă bioxid de carbon și apă și să se transforme în carbonat acid de sodiu.

În soluția de săruri, formate prin reacția (1), cel mai puțin solubil este carbonatul acid de sodiu $NaHCO_3$, care se separă sub formă de precipitat cristalin. La calcinarea acestui precipitat, carbonatul acid de sodiu se transformă, conform reacției (2), în carbonat de sodiu (sodă calcinată).

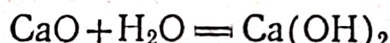
Bioxidul de carbon necesar procesului se obține prin arderea pietrei de var (calcarului), sau a cretei, în cuptoare de var cu funcționare continuă:



$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

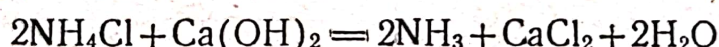
Parțial, CO_2 se recuperează la calcinarea carbonatului acid de sodiu, pentru obținerea sodei calcinate.

Prin stingerea varului (obținut simultan cu bioxidul de carbon, în cuptoarele de var) cu un exces de apă se obține laptele de var:



$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

care se utilizează la recuperarea amoniacului din soluția de clorură de amoniu:

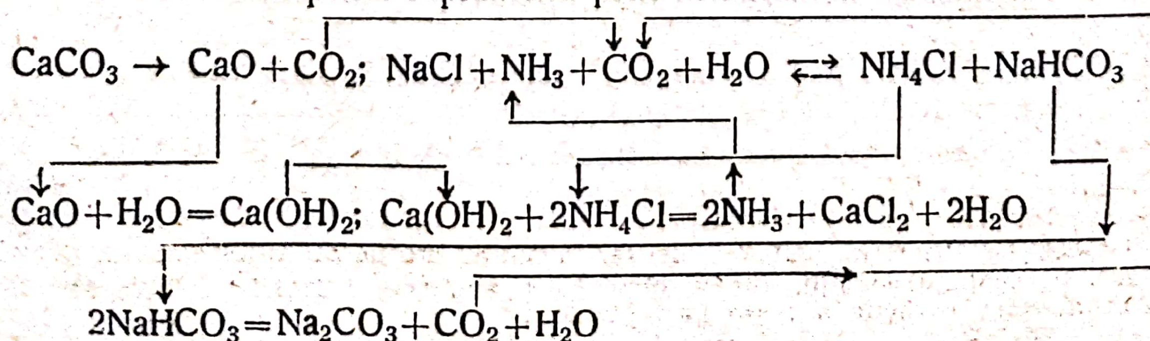


$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O$$

Amoniacul recuperat se trimite din nou în fabricație.

Astfel, materiile prime pentru fabricarea sodei prin procedeul amoniacal sînt soluțiile naturale sau artificiale de clorură de sodiu și piatra de var (sau creta). Amoniacul, care se află tot timpul în circuit, teoretic nu trebuie să se consume. Pierderile de amoniac, practic inevitabile, se compensează prin introducere în proces a cantităților corespunzătore de soluție concentrată de amoniac (25%).

Legătura reciprocă dintre diferitele faze ale procedeului amoniacal de fabricare a sodei se poate reprezenta prin următoarea schemă:



2. FABRICAREA VARULUI ȘI A BIOXIDULUI DE CARBON

Arderea pietrei de var (calcarului) pentru obținerea varului și a bioxidului de carbon, cum și obținerea laptelui de var, prin stingerea varului, sînt operațiile pregătitoare la fabricarea sodei prin procedeul amoniacal. În fabricarea produselor sodice, varul se mai utilizează la obținerea hidroxidului de sodiu din sodă (caustificare), iar bioxidul de carbon — la obținerea carbonatului acid de sodiu.

În afară de aceasta, varul se utilizează pe scară largă la fabricarea carburii de calciu (carbidului), a clorurii de var și a hipocloriților de calciu, a azotatului de calciu, a cloratului de potasiu, a insecticidelor etc. Varul este o substanță necesară în numeroase sinteze organice, în procesele de hidroliză, de neutralizare, de deshidratare, etc. În agricultură, varul se utilizează în cantități mari la tratarea cu var a solurilor, cum și la fabricarea multor îngrășăminte. Varul se utilizează în cantități mari, ca material de construcție și ca materie primă la fabricarea diferitelor materiale de construcție: cărămidă de silicat de calciu și cărămidă silica (dinas), cimenturi mixte, în industria ceramică etc.

Bioxidul de carbon se utilizează la obținerea diferiților carbonați, a carbamidei, la fabricarea zahărului, la obținerea apelor minerale, a gheții uscate etc.

Materii prime

Materiile prime pentru obținerea industrială a varului și a bioxidului de carbon sînt piatra de var, creta și marmora — varietăți de carbonat de calciu cu compoziție chimică și cu proprietăți fizice diferite. Carbonatul de calciu natural conține, într-o cantitate mai mare sau mai mică, următoarele impurități: SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, $MgCO_3$, $CaSO_4$ etc. Majoritatea acestor impurități sînt dăunătoare. Astfel, la temperatura de 900 ... 1 300 °C, în cuptor se formează silicați de fier și de aluminiu, ușor fuzibili, care acoperă bucățile de șarjă; după întărirea lor se formează blocuri mari, datorită cărui fapt se pot forma așa numiții „urși" *).

Creta este o aglomerare a resturilor de scoici ale animalelor marine microscopice, care își construiesc cochiliile din carbonatul de calciu dizolvat în apă. Carbonatul de calciu, sub formă de calcar și cretă, formează, frecvent, munți întregi. Creta este, de obicei, mai pură decît calcarul, însă conține mai multă umiditate, provocînd un supraconsum de combustibil la calcinare și o reducere a concentrației bioxidului de carbon obținut.

Zăcămintele de calcar și de cretă sînt foarte răspîndite în diferite regiuni ale Uniunii Sovietice.

Compoziția aproximativă (în %) a calcarului și cretei este:

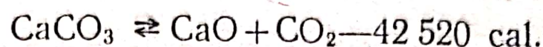
	Calcar	Cretă		Calcar	Cretă
$CaCO_3$	94,35	92,11	$Al_2O_3+Fe_2O_3+SiO_2$	1,48	0,30
$MgCO_3$	1,63	0,31	Substanțe insolubile	2,49	1,16
$CaSO_4$	0,15	0,12	H_2O	0,3	6,19

Conținutul în bioxid de carbon reprezintă, de obicei, 40—45% din greutatea calcarului.

*) Mase mai mari sau mai mici de var, alcătuite din bucăți aglomerate între ele și capabile, în anumite condiții, să se lipească de suprafața căptușelii, împiedicînd prin aceasta mișcarea normală a șarjei în cuptor.

Descompunerea termică a carbonatului de calciu

Calcinarea calcarului la temperaturi înalte duce la disocierea lui:



$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2 - 42\,520 \text{ cal.}$$

Echilibrul acestei reacții poate fi deplasat spre dreapta prin ridicarea temperaturii (reacție endotermică) și prin scăderea presiunii parțiale a bioxidului de carbon. La descompunerea carbonatului de calciu, bioxidul de carbon se îndepărtează continuu, datorită cărui fapt reacția ajunge pînă la sfîrșit. Pentru conducerea cît mai rapidă și mai completă a calcinării $CaCO_3$, bioxidul de carbon trebuie să se îndepărteze cît mai repede posibil din zona de reacție.

Variația presiunii de echilibru a bioxidului de carbon — în funcție de temperatura de disociere a carbonatului de calciu — se caracterizează prin următoarele date:

Temperatura, °C	Presiunea, mm col. Hg	Temperatura, °C	Presiunea, mm col. Hg
725	71	870	500
750	100	890	613
815	230	910	755
840	342	950	1 490

În fig. 231 este reprezentată curba variației presiunii bioxidului de carbon la descompunerea carbonatului de calciu, în funcție de temperatură. Ordonata trasată prin puncte corespunde presiunii bioxidului de carbon egală cu 1 ata. În afară de aceasta, pe axa ordonatelor este reprezentată o scară cu diviziuni, care arată conținutul teoretic în bioxid de carbon, în procente de volum, al amestecului gazos care înconjoară carbonatul de calciu disociat. Din figură rezultă că disocierea carbonatului de calciu începe la o temperatură puțin mai înaltă decît 600 °C; presiunea parțială a bioxidului de carbon și conținutul în bioxid de carbon corespunzător acesteia, în mediul gazos înconjurător, sînt mici. Presiunea de disociere crește încet pînă la temperatura de 750 ... 775 °C, apoi crește mai repede la temperatura de 800 ... 850 °C și, încă mai repede, la temperatura de 850 ... 900 °C și mai înaltă.

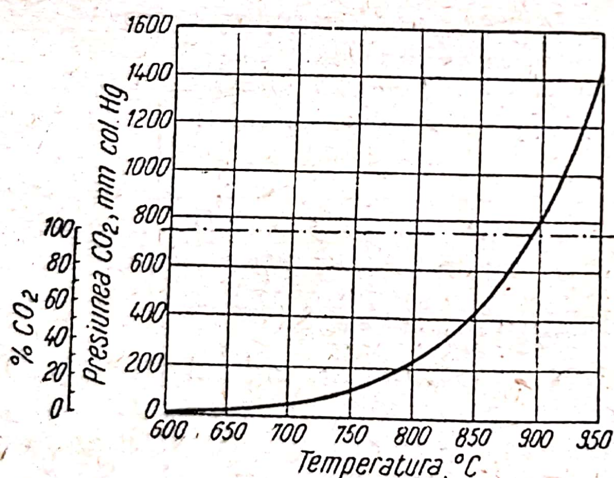


Fig. 231. Variația presiunii gazului la descompunerea carbonatului de calciu, în funcție de temperatură

Datele asupra compoziției gazelor rezultate la calcinare arată că, la temperatura de 850 °C, și în special la temperatura de 900 °C, calcarul se poate descompune complet, deoarece, la 850 °C, presiunea parțială a bioxidului de carbon este de 400 mm col. Hg, ceea ce corespunde la un conținut în bioxid de carbon, al mediului gazos înconjurător, puțin mai mare decît 50%. Totuși, din practică se știe că la temperaturile de 850 și 900 °C nu se produce descompunerea completă a calcarului.

Academicianul A. A. Baikov a determinat următoarele temperaturi de disociere ale carbonaților naturali, în atmosferă de bioxid de carbon, la presiunea de 760 mm col. Hg:

	Temperatura de disociere, °C
Calcit ($CaCO_3$, 99,17%)	910
Marmoră ($CaCO_3$, 96,41%)	921
Cretă ($CaCO_3$, 97,18%)	914
Calcar ($CaCO_3$, 90,5%)	900

Cum arată A. A. Baikov, cauzele deosebirii temperaturilor de descompunere sînt următoarele: 1) starea fizică deosebită a diferitelor minerale; 2) prezența substanțelor străine, care, cu carbonatul de calciu, formează soluții solide ($MgCO_3$ și $FeCO_3$); 3) prezența impurităților (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3) care dau naștere zgurilor. Deosebiri în starea fizică se constată nu numai prin structura cristalină diferită, ci și prin gradul diferit de dispersiune a diferitelor particule care formează diferitele varietăți de carbonat de calciu.

Temperatura în zona de ardere a cuptoarelor de var, în funcție de compoziția materiei prime, se menține în limitele 900 . . . 1 300 °C. Aceste temperaturi, atît de înalte, se folosesc datorită faptului că, o dată cu ridicarea temperaturii de ardere peste 900 . . . 950 °C, viteza de disociere crește brusc. Ridicarea temperaturii peste 900 °C provoacă accelerarea descompunerii carbonatului de calciu cu de mai multe ori, pentru fiecare 100 °C de ridicare a temperaturii. Totuși, ridicarea temperaturii are o limită, care este determinată de compoziția chimică a materiei prime, de refractaritatea căptușelii cuptorului, de considerente de ordin economic etc.

În afară de temperatură, mersul arderii calcarului mai depinde de starea fizică și de dimensiunile bucăților supuse arderii. După trecerea unei anumite perioade de timp, la condiții egale, descompunerea carbonatului de calciu mai mărunt este completă, pe cînd în mijlocul bucăților mai mari va rămîne carbonat nedescompus.

Variația vitezei de propagare a reacției de disociere în interiorul bucăților de calcar, în funcție de temperatura mediului care înconjoară bucățile, este reprezentată în diagrama din fig. 232 A. În fig. 232 B este reprezentată variația vitezei de disociere a carbonatului de calciu în funcție de temperatură și de mărimea bucăților de calcar.

Temperatura maximă de ardere a materiei prime nu poate fi aceeași pentru toate sorturile de materie primă. Ea depinde foarte mult de compoziția și de greutatea specifică a materialului care urmează să fie ars. De exemplu, arderea marmorei pure, dense, necesită temperatura cea mai înaltă — pînă la 1 300 °C.

Regimul aproximativ de temperatură pentru arderea diferitelor feluri de materie primă este:

	Temperatura de ardere, °C
Calcar cu conținut mare de $CaCO_3$:	
cu o cantitate mică de impurități	1 300
cu o cantitate mai mare de impurități	1 050 . . . 1 150
Calcar cu conținut de magneziu:	
cu o cantitate mică de impurități	1 000 . . . 1 050
cu o cantitate mai mare de impurități	900 . . . 1 000

Pentru descompunerea calcarului se întrebuințează, în special, combustibil solid. Se poate utiliza și gaz de generator, ars în amestec cu aerul, cum și combustibil în stare de pulbere. Alegerea combustibilului pentru

cuptoarele de var este determinată de tipul cuptorului, cum și de puterea calorifică a combustibilului, de gradul și de ușurința lui de ardere, de cenușă, de condițiile pe care trebuie să le îndeplinească varul și gazul etc.

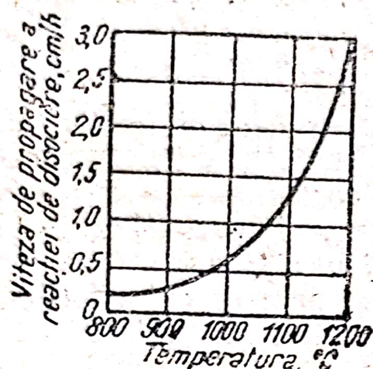


Fig 232 A. Variația vitezei de **propagare a reacției de disociere**, în funcție de temperatură

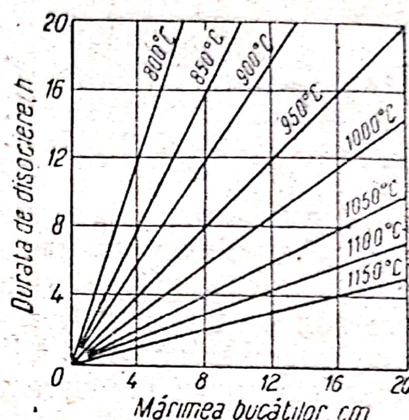


Fig. 232 B. Variația vitezei de disociere a carbonatului de calciu în funcție de temperatură și de dimensiunile bucăților de calcar

Conținutul în bioxid de carbon al gazelor rezultate în cuptoare este diferit: în cuptoarele de var care funcționează bine, și care întrebuințează materie primă de calitate bună, se poate obține un gaz care conține pînă la 40% CO_2.

Cuptoare de var

Arderea calcarului se execută în special în cuptoare verticale, mai rar în cuptoare rotative sau inelare.

Cuptoare verticale. Cuptoarele verticale se împart în cuptoare în care calcarul se încarcă amestecat cu combustibilul și în cuptoare cu focare separate, în care spațiul focarului se găsește în afara cuptorului. Un interes deosebit prezintă cuptoarele verticale care funcționează cu gaz de generator și care dau var de cea mai mare puritate.

O mare răspîndire au obținut cuptoarele verticale (cilindrice) cu secțiune uniformă sau care se lărgesc ușor spre bază. Spațiul interior al cuptoarelor verticale, în care varul se încarcă împreună cu combustibilul, reprezintă uneori două trunchiuri de con, unite între ele prin bazele lor.

La arderea varului în cuptoare verticale, în care varul se încarcă împreună cu combustibilul, șarja, lăsîndu-se treptat în jos, trece consecutiv prin trei zone: 1) zona de încălzire; 2) zona de ardere a calcarului și 3) zona de răcire.

In fig. 233 este reprezentată schema unui cuptor vertical de ardere a calcarului (în care calcarul se încarcă împreună cu combustibilul). In partea superioară a cuptorului, șarja se încălzește treptat și se usucă cu ajutorul gazelor calde evacuate din cuptor. Arderea combustibilului începe în zona temperaturilor mai înalte decît 700 °C. Disocierea considerabilă a calcarului, cu formarea de oxid de calciu și de bioxid de carbon, se produce la temperatura de 850 . . . 900 °C; disocierea continuă în toată zona de ardere, care ocupă circa 1/3 din înălțimea cuptorului. Gazele rezultate,

pe măsura mișcării lor în sus, cedînd căldură șarjei, se răcesc treptat și ies din cuptor cu temperatura de maximum 200 °C.

O parte mai mare de combustibil arde în porțiunea de mijloc a cuptorului, unde de obicei se creează o temperatură de 1 100...1 200 °C. O temperatură mai înaltă este periculoasă, deoarece poate duce la arderea prea înaintată a unei părți de calcar. Acest var supraars se stinge greu cu apă și favorizează formarea „urșilor".

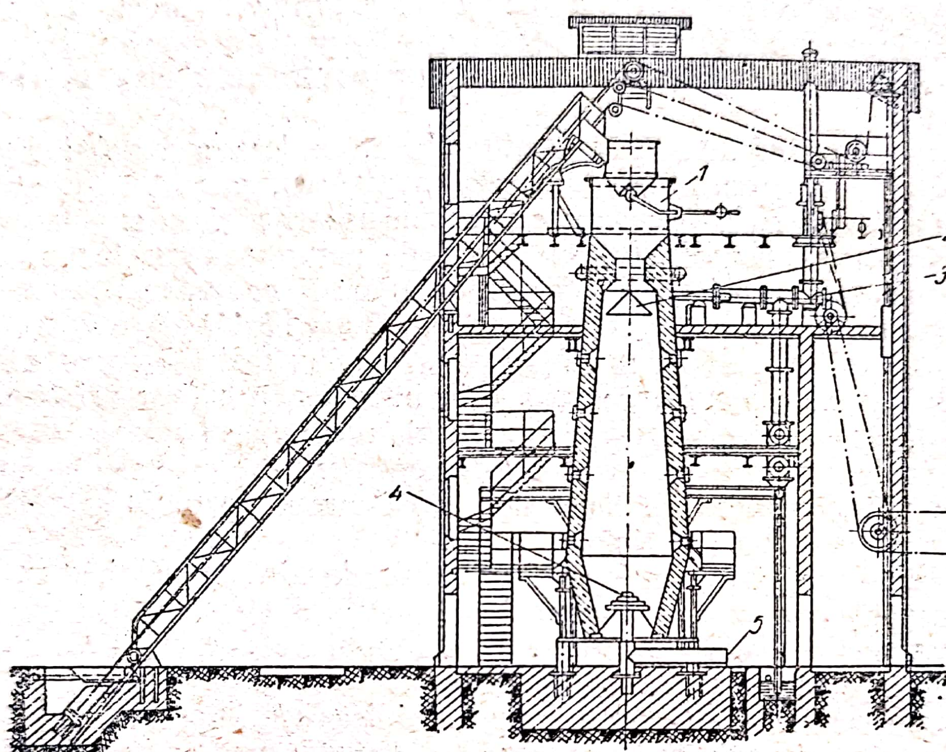


Fig. 233. Schema cuptorului vertical de ardere a calcarului:
1 — pîlnie de încărcare; *2* — con de distribuție; *3* — conductă de evacuare a gazelor; *4* — vatră rotativă; *5* — conductă de introducere a aerului

Varul ars cade în partea inferioară a cuptorului (zona de răcire), unde se răcește cu ajutorul curentului de aer rece care se ridică de jos și care, prin aceasta, se încălzește. Cu cît varul s-a răcit mai mult în momentul ieșirii lui din cuptor, cu atît bilanțul termic al cuptorului este mai bun.

Cuptoarele verticale sînt unele dintre cele mai eficace agregate termice cu funcționare continuă. În ele se realizează rațional și eficace principiul contracurentului, pe de o parte între materia primă (șarjă) și gazele rezultate, și pe de altă parte între produsul finit (varul ars) și aerul introdus pentru arderea combustibilului. În cazul funcționării normale a cuptorului, la partea lui inferioară trebuie să se descarce var bine ars, cu temperatura de maximum 30...40 °C.

Partea exterioară a cuptorului este zidită din cărămidă obișnuită, iar cea interioară este căptușită cu cărămidă refractară (de șamotă). Pentru micșorarea pierderilor de căldură datorite radiației, spațiul dintre căptușeală și zidăria exterioară, de cărămidă, se umple cu un strat de material izolant. În unele cazuri se utilizează cuptoare cu mantale de oțel, căptușite cu material refractar.

Încărcarea calcarului și a combustibilului se face prin pîlnia de încărcare *1*. Uniformitatea distribuirii șarjei pe toată secțiunea cuptorului se

asigură de conul *2*. În partea superioară a cuptorului se găsește conducta *3* de evacuare a gazelor. În cuptoarele moderne, descărcarea varului este mecanizată și se efectuează cu ajutorul unei vetre rotative *4* care se rotește încet, cu o viteză de 2—3 rot/h. Rotirea înceată a vetrei asigură căderea uniformă a șarjei încărcate în cuptor. Aerul necesar pentru arderea combustibilului se introduce în cuptor pe la partea inferioară, prin conducta *5*.

Pentru funcționarea normală a cuptorului sînt importante alimentarea uniformă, compoziția constantă a încărcăturii, regimul corect de temperatură, dimensiunile bucăților de calcar (100—180 mm) și a celor de combustibil (60—70 mm pentru cocs și 40—50 mm pentru antracit), alimentarea uniformă cu aer.

Consumul de combustibil în cuptoarele de ardere a varului (în care calcarul se introduce amestecat cu combustibilul), care funcționează cu cocs, este mult mai redus decît în cuptoarele rotative și în cuptoarele verticale de alte tipuri. Conținutul în bioxid de carbon al gazelor de ardere poate fi adus pînă la 40%. În cazul funcționării cu antracit a acelorași cuptoare, gazele de ardere conțin minimum 30% bioxid de carbon, maximum 2—3% oxid de carbon, maximum 1% oxigen, restul — azot. Dacă se lucrează cu gaz de generator, acesta este introdus în cuptor printr-un orificiu special, unde, amestecîndu-se cu aerul, arde. Aerul admis este introdus pe la partea inferioară, prin stratul de var ars, la $^1/_3$—$^1/_4$ din înălțime de la vatra cuptorului. Bucățile de calcar se încarcă în cuptor cu ajutorul unor elevatoare speciale.

Gazul de ardere, care conține CO_2, înainte de utilizarea lui în industria chimică, se spală cu apă, în turnuri cu umplutură (temperatura lui scade în acest caz de la 200 °C la 30 ... 40 °C), apoi se desprăfuiește în filtre electrice sau în alte aparate.

Cuptoarele verticale, în care calcarul se introduce împreună cu combustibilul, se caracterizează prin construcție simplă, prin deservire relativ ușoară, prin consum specific mic de combustibil și prin capacitate mare de producție. Există cuptoare verticale pentru arderea varului, cu capacitate de producție pînă la 125 t în 24 h.

Consumul de combustibil în cuptoarele verticale obișnuite de var este de circa 20 t, iar în cuptoarele cu capacitate mare de producție, care funcționează cu cocs, este de 14—16 t pentru 100 t de var ars. Consumul de combustibil la calcinarea cretei este puțin mai mare, datorită conținutului ei mai mare în umiditate.

Cuptoare rotative. Pentru calcinarea bucăților mici de calcar nu se pot întrebuința cuptoare verticale, deoarece curentul de aer necesar arderii normale a combustibilului întîmpină o rezistență mare. Cuptoarele rotative, în care, de obicei, se calcinează calcar în bucăți mici (de la 10 la 50 mm), nu prezintă acest dezavantaj. Din punct de vedere constructiv, un cuptor rotativ de calcinare a calcarului este asemănător cu cuptoarele rotative întrebuințate la fabricarea cimentului portland. El este compus dintr-un cilindru de oțel, nituit, înzestrat cu bandaje de oțel care se sprijină pe reazeme cu role. Cilindrul este căptușit cu cărămidă refractară.

Cilindrul se rotește încet, în jurul axei orizontale, efectuînd o rotație în 40—45 s. Pentru deplasarea bucăților de calcar ars, cuptorul se montează cu o înclinare de 5°. Calcarul se încarcă pe la partea superioară a cuptorului; înaintînd treptat, la rotația cuptorului, varul iese pe la capătul opus. Calcinarea se realizează datorită căldurii obținute prin arderea pulberii

de cărbune (pulbere de cocs de petrol etc.), suflată în partea inferioară a cilindrului, într-un curent puternic de aer încălzit. Temperatura maximă în cuptor atinge 1 200 °C. Materialul ars și gazele calde circulă în contracurent.

Dimensiunile cuptoarelor rotative sînt diferite: lungimea, de la 20 pînă la 100 m; diametrul interior, de la 1,8 pînă la 2,5 m. Capacitatea de producție a cuptorului rotativ este de 60—120 t de var în 24 h.

Schema de fabricare a varului în cuptoare rotative este reprezentată în fig. 234. Calcarul, în bucăți mici, se trimite din concasorul *1*, cu ajutorul transportorului cu bandă *2*, în silozul *3*, de unde, cu ajutorul elevatorului *4*, trece în silozul *5*; din acesta, sub acțiunea greutății proprii, intră în preîncălzitorul *6*, care este format dintr-o cuvă cu plăci înclinate, înzestrate cu orificii, prin care trec în sus gazele calde din cuptor. Gazele, răcite la temperatura de 100...120 °C, eliberate de pulberi, la început în camera *7*, apoi în ciclonul *8*, sînt îndreptate, cu ajutorul exhaustorului *9*, spre locul de consum. Din preîncălzitor, bucățile de calcar, cu temperatura de 540...550 °C, se încarcă în cuptorul rotativ *11*, cu ajutorul alimentatorului cu talere *10*.

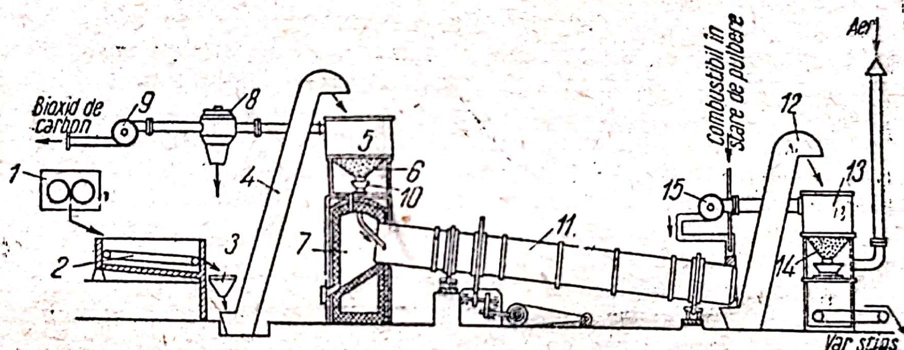


Fig. 234. Schema de fabricare a varului în cuptorul rotativ:
1 — concasor; *2* — transportor cu bandă; *3, 5* și *13* — silozuri; *4* și *12* — elevatoare; *6* și *14* — preîncălzitoare; *7* — camere de desprăfuire; *8* — ciclon; *9* și *15* — exhaustoare; *10* — alimentator cu talere; *11* — cuptor rotativ de ardere a varului

Din cuptor, varul ars, cald, se îndreaptă, cu ajutorul elevatorului *12*, în silozul *13* și în preîncălzitorul de aer *14*, unde răcindu-se, încălzește în același timp aerul care intră pentru arderea pulberii de cărbune. Combustibilul — pulbere de cărbune — se suflă în cuptorul *11*, cu ajutorul compresorului. Durata de rămînere a varului în cuptor este de 3—4 h.

Consumul de combustibil în cuptoarele rotative este destul de mare: 30—40 t la 100 t de var ars. O utilizare mai bună a căldurii se asigură în cazul cînd gazele rezultate cedează căldura lor în cazanele de abur, sau se întrebuințează la încălzirea apei.

În afară de cuptorul rotativ descris mai sus, se întrebuințează și altele, care se deosebesc prin aceea că pentru răcirea varului și preîncălzirea aerului se utilizează unu—trei cilindri rotativi suplimentari, care se caracterizează prin dimensiuni mult mai mici, în comparație cu cilindrul în care are loc arderea calcarului.

Cuptoarele inelare au tot mai puțină întrebuințare pentru arderea calcarului.

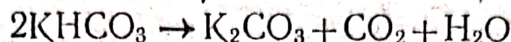
Obținerea bioxidului de carbon concentrat (cu un conținut în CO_2 pînă la 95%, și chiar mai mare) se realizează prin combinarea CO_2 din gazele

de ardere, sau din alte gaze, cu o soluție de carbonat de potasiu, la temperatura obișnuită, conform reacției:



$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2KHCO_3$$

La încălzirea la temperatura de 70...80 °C a soluției de carbonat acid de potasiu rezultate, are loc reacția inversă:



$$2KHCO_3 \rightarrow K_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Soluția de carbonat de potasiu, regenerată, după răcire se folosește din nou la absorbția CO_2 din gaze.

În ultimul timp, ca absorbant al bioxidului de carbon se întrebuințează în special monoetanol-amina.

Bioxidul de carbon concentrat degajat, după uscare este lichefiat, sau este întrebuințat la obținerea „gheții uscate".

Bioxidul de carbon este un gaz incolor, cu miros și gust slab acid. La temperatura de 20 °C și la presiunea de 58,5 ata, el se lichefiază, dînd un lichid incolor, cu greutatea specifică de 0,77 g/cm³. In această stare, bioxidul de carbon se transportă în tuburi de oțel. La răcire puternică, bioxidul de carbon se solidifică într-o masă albă, asemănătoare zăpezii, care sublimează la presiunea de 1 ata la —78,5 °C și are punctul de topire de —56,6 °C (5,2 ata).

Dacă este, în prealabil, presat, bioxidul de carbon solid se evaporă relativ încet; în acest caz, spațiul înconjurător se răcește puternic. Pe acest fapt se bazează întrebuințarea bioxidului de carbon solid ca agent frigorigen — „ghiața uscată".

Bioxidul de carbon are largi și variate aplicații în industria chimică și alimentară. In industria chimică el se întrebuințează la fabricarea carbonaților acizi de potasiu, de sodiu și de amoniu, la obținerea oxidului de aluminiu, a carbamidei, a multor săruri etc. In industria alimentară, bioxidul de carbon se întrebuințează la fabricarea zahărului, la prepararea apelor minerale, a băuturilor gazoase, la fabricarea berii, cum și în răcitoare, în transportul izoterm etc.

Bioxidul de carbon se obține în concentrații mici (10—15%) la arderea combustibilului solid sau la gazificarea acestuia. Bioxid de carbon mai concentrat (pînă la 40% CO_2) se formează la arderea calcarului. In afară de aceasta, o cantitate mare de bioxid de carbon concentrat se formează ca produs secundar la fabricarea hidrogenului prin oxidarea oxidului de carbon cu vapori de apă (v. pag. 279), la fabricarea alcoolului etilic etc.

Bioxidul de carbon solid („ghiață uscată") se păstrează în încăperi întunecoase, reci. La manipularea bioxidului de carbon solid este necesar să se respecte anumite măsuri de securitate, deoarece, venind în contact cu mîinile, poate provoca arsuri grave. La intrarea în depozitul în care se păstrează bioxid de carbon solid, personalul trebuie să poarte măști de gaze, deoarece nu este exclusă posibilitatea ca, datorită evaporării bioxidului de carbon, toată încăperea depozitului să fie umplută de CO_2.

In U.R.S.S., bioxidul de carbon lichid se păstrează și se transportă în tuburi de oțel standardizate, vopsite în negru, cu inscripția „bioxid de carbon" scrisă cu vopsea galbenă. Capacitatea tubului, în litri, care revine la 1 kg bioxid de carbon, trebuie să fie minimum 1,34 l. Tuburile de oțel pentru bioxid de carbon lichid se încearcă, în prealabil, în mod obligatoriu, la presiunea de 190 at. Tuburile umplute cu bioxid de carbon trebuie să se păstreze într-o încăpere întunecoasă, rece, cu temperatura de maximum 20...25 °C. La o temperatură mai înaltă, tuburile trebuie răcite, turnînd apă rece peste ele. La utilizarea tuburilor cu bioxid de carbon lichid, este necesară îmbrăcarea cu învelitori albe, pentru a preveni încălzirea lor de către razele solare.

3. FABRICAREA SODEI PRIN PROCEDEUL AMONIACAL

Principiile fizico-chimice ale procesului de fabricare a sodei prin procedeul amoniacal

Dezvoltarea procedeului amoniacal de fabricare a sodei a mers timp de mai mulți ani pe o cale empirică. Abia în ultimele decenii s-au făcut

cercetări fizico-chimice pentru studiul mai profund al procesului industrial, în scopul intensificării lui și al măririi gradului de uitlizare a materiei prime. Concluziile importante rezultate din aceste cercetări au permis să se confirme teoretic eficacitatea perfecționărilor pe care practica industriilor de produse sodice le-a introdus în decursul vieții ei de peste 90 de ani.

Una din problemele de bază care se punea teoriei procesului amoniacal de obținere a sodei a fost randamentul maxim de carbonat acid, la saturarea cu bioxid de carbon a soluției amoniacale de clorură de sodiu și variația acestui randament în funcție de diferitele condiții variabile din producție: concentrația soluțiilor de clorură de sodiu, temperatura, gradul de saturare cu bioxid de carbon etc.

Soluția amoniacală de clorură de sodiu, saturată cu bioxid de carbon, reprezintă un sistem bifazic complex, alcătuit din soluția sărurilor NH_4Cl, $NaCl$, NH_4HCO_3, $NaHCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$ și din precipitatul de $NaHCO_3$. După evacuarea lichidului din aparatură, pentru saturarea cu bioxid de carbon, acest sistem se găsește în condiții apropiate de starea de echilibru.

Gradul de precipitare a carbonatului acid de sodiu, care determină randamentul de sodă calcinată, depinde — la o anumită temperatură — de o serie de condiții. Înainte de toate, el depinde de raportul dintre conținutul în clorură de sodiu și în amoniac al soluției inițiale sau, ceea ce este același lucru, de raportul dintre conținutul în ioni de clor Cl^- și de amoniu NH_4^+, al soluției carbonatate. O dată cu micșorarea raportului $\frac{[Cl^-]}{[NH_4^+]}$, gradul de precipitare a carbonatului acid crește corespunzător legii maselor.

O altă condiție importantă este gradul de „diluare" a soluției inițiale de clorură de sodiu, determinat de raportul $\frac{[Cl^-]}{[H_2O]}$ sau $\frac{[NH_4^+]}{[H_2O]}$ în lichidul saturat cu CO_2. Cu cît lichidul inițial conține mai multă apă, cu atît rămîne o cantitate mai mare de carbonat acid de sodiu în soluție și, în consecință, cu atît este mai mic randamentul.

În sfîrșit, o mare importanță are gradul de saturare a soluției cu bioxid de carbon, adică raportul $\frac{[CO_2]}{[NH_3]}$. Cu cît această mărime este mai apropiată de raportul stoechiometric dintre bioxid de carbon și amoniac al carbonatului acid de amoniu, cu atît se precipită o cantitate mai mare de carbonat acid de sodiu din soluție. În practică, nu se atinge niciodată raportul $\frac{[CO_2]}{[NH_3]}$ corespunzător saturării complete a soluției cu bioxid de carbon, pînă la formarea carbonaților acizi, deoarece presiunea bioxidului de carbon deasupra acestei soluții, la starea de echilibru este mai mare decît presiunea parțială a bioxidului de carbon în gaz. În soluțiile finale, după saturarea cu bioxid de carbon, alături de carbonatul acid de amoniu se găsește totdeauna și carbonat de amoniu.

Pentru alegerea rațională a conținuturilor optime de componenți inițiali ($NaCl$, NH_3 și H_2O), care să asigure un randament maxim de carbonat acid de sodiu, trebuie să se cunoască solubilitatea sărurilor în sistemul complex format din mai mulți componenți $NaCl$—NH_4HCO_3—$(NH_4)_2CO_3$—H_2O. Deoarece, din punct de vedere al conținutului în bioxid de carbon, sistemul final, după carbonatare, este apropiat de saturarea completă a soluției cu bioxid de carbon pînă la formarea carbonaților acizi, problema

se poate limita la studiul sistemului $NaCl—NH_4HCO_3—H_2O$. Randamentele maxime găsite pe această cale reprezintă limita teoretică la care trebuie să se tindă în practică.

Sistemul respectiv a fost studiat de o serie de autori. Studiul clasic al acestui sistem aparține savantului rus P. P. Fedotiev. Cercetări aprofundate ale procedeului amoniacal de obținere a sodei au fost efectuate, de asemenea, de chimiștii sovietici (E. I. Orlov, A. P. Belopolski și alții).

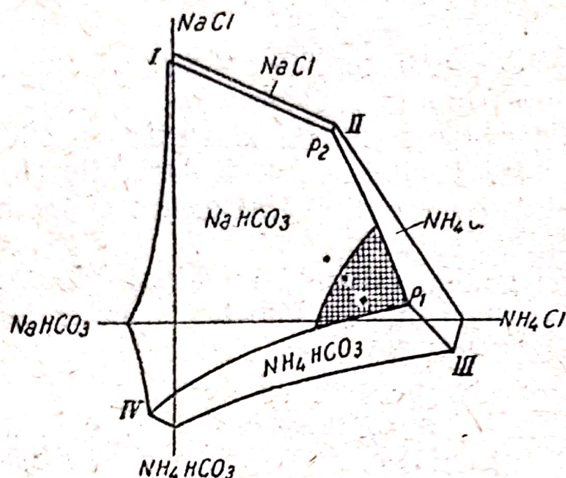


Fig. 235. Proiecția orizontală a diagramei izoterme de solubilitate, pentru temperatura de 15 °C, în sistemul $NaCl—NH_4Cl—NH_4HCO_3—NaHCO_3$:
$I—P_2$ — soluții saturate, concomitent, cu $NaHCO_3$ și $NaCl$; $P_2—P_1$ — soluții saturate, concomitent, cu $NaHCO_3$ și NH_4Cl; $P_1—IV$ — soluții saturate, concomitent, cu $NaHCO_3$ și NH_4HCO_3; P_1 — soluție saturată cu trei săruri: $NaHCO_3$, NH_4HCO_3, NH_4Cl; P_2 — soluție saturată cu trei săruri: $NaCl$, NH_4Cl, $NaHCO_3$

În fig. 235 este reprezentată diagrama izotermă la temperatura de 15 °C, studiată de P. P. Fedotiev, și la alte temperaturi (0°, 30 °C). Pe figură este reprezentată proiecția orizontală a izotermei.

Izoterma este alcătuită din patru cîmpuri corespunzătoare saturării cu sărurile: $NaCl$, NH_4Cl, NH_4HCO_3 și $NaHCO_3$. Corespunzător solubilității minime, ultima sare este reprezentată prin cel mai mare cîmp de saturare, care ocupă circa $^2/_3$ din toată suprafața diagramei. Acesta este, practic, cel mai interesant cîmp, separat de celelalte cîmpuri prin liniile soluțiilor saturate, concomitent, cu $NaHCO_3$ și $NaCl$ $(I—P_2)$, cu $NaHCO_3$ și NH_4Cl $(P_2—P_1)$, cu $NaHCO_3$ și NH_4HCO_3 $(P_1—IV)$.

Punctele P_2 și P_1 corespund soluțiilor saturate cu trei săruri: $NaCl$, NH_4Cl, $NaHCO_3$ (punctul P_2) și $NaHCO_3$, NH_4HCO_3, NH_4Cl (punctul P_1).

Deoarece, din punct de vedere al randamentelor maxime de carbonat acid de sodiu, cel mai interesant este spațiul din cîmpul $NaHCO_3$, corespunzător conținutului mare în NH_4Cl și conținutului mic în $NaCl$, este posibilă limitarea numai la analiza părții din dreapta a cîmpului de carbonat acid, care are contingență cu punctul P_1.

În tabela 37 se redau concentrațiile cîtorva soluții saturate pe liniile $P_2—P_1$ și $P_1—IV$.

Cunoscînd concentrația soluțiilor finale, după saturarea cu bioxid de carbon, se poate calcula ușor coeficientul de utilizare a $NaCl$ și NH_3 inițiali, cum și concentrațiile inițiale ale acestor substanțe, care duc la soluția finală dată.

Să se presupună că, la 1 000 g de H_2O, în soluție finală revin următoarele cantități de ioni diferiți, alcătuind sistemul: $C_{NH_4^+}$, C_{Na^+}, C_{Cl^-} și $C_{HCO_3^-}$. Deoarece s-a depus numai $NaHCO_3$, numărul de ioni-g de Cl^- este egal cu numărul inițial de moli de $NaCl$, iar diferența $C_{Cl^-} - C_{Na^+}$ este egală cu numărul de moli de $NaCl$ depusă sub formă de carbonat acid. În cazul acesta, coeficientul de utilizare a $NaCl$ (în %) este:

$$U_{Na} = 100 \cdot \frac{C_{Cl^-} - C_{Na^+}}{C_{Cl^-}}$$

Raționînd în același mod, se determină coeficientul de utilizare a amoniacului, adică gradul de combinare a amoniacului sub formă de clorură de amoniu (în %):

$$U_{NH_3} = 100 \cdot \frac{C_{NH_4^+} - C_{HCO_3^-}}{C_{NH_4^+}}$$

Pentru a calcula conținuturile inițiale în NaCl și NH_3, trebuie să se țină seama de apa de constituție, îndepărtată din soluție o dată cu depunerea carbonatului acid. De exemplu, dacă soluția finală P_1 conține 1,44 ioni-g de Na^+, 6,79 ioni-g de Cl^- și 6,28 ioni-g de NH_4^+ la 1 000 g de H_2O, acestei cantități de soluție îi vor corespunde 6,79—1,74=5,35 mol de $NaHCO_3$ depus, conținînd 5,35 · 9=48,15 g de apă de constituție.

Deci, componenții inițiali trebuie luați în următoarele cantități:

NaCl	. . . .	6,79 mol
NH_3	. . . .	6,28 mol
H_2O	. . . .	1 000+48,15=1 048,15 g

De aici, este ușor să se calculeze concentrația soluției inițiale.

În tabela 37 sînt indicați coeficienții de utilizare a clorurii de sodiu și a amoniacului, cum și concentrațiile soluțiilor inițiale, pe baza calculelor prin procedeul descris mai sus.

Tabela 37

Compoziția soluțiilor saturate și coeficienții teoretici de utilizare a NaCl și NH_3 în procesul de fabricare a sodei prin procedeul amoniacal

Conținutul în soluția saturată, echiv - g/1 000 g H_2O				Coeficientul de utilizare	
Na	NH_4	Cl	HCO_3	U_{Na}	U_{NH_3}
Soluțiile corespunzătoare curbei $P_2—P_1$					
(P_2) 4,62	3,73	8,17	0,18	43,4	95,1
3,39	4,52	7,65	0,30	55,7	93,4
2,19	5,45	7,13	0,51	69,2	90,5
Soluțiile corespunzătoare curbei $P_1—IV$					
(P_1) 1,44	6,28	6,79	0,93	78,8	85,1
1,34	5,65	6,00	0,99	77,7	82,5
1,27	5,21	5,41	1,07	76,4	79,5
1,23	4,92	5,03	1,12	75,5	75,1
1,16	4,14	4,00	1,30	71,0	68,6

Din tabela 37 rezultă că pe ambele curbe ($P_1—IV$ și $P_2—P_1$) clorura de sodiu are un coeficient de utilizare care crește în cazul cînd se apropie de punctul P_1, unde atinge valoarea maximă de 78,8%. Pe măsura trecerii de la punctul P_1 în interiorul cîmpului, randamentul de carbonat acid de sodiu scade. De exemplu, compoziția soluțiilor notate pe fig. 235 prin steluțe corespunde coeficienților de utilizare a sodiului de 62,5, de 68,5 și de 73,4% (randamentul maxim corespunde soluției a cărei compoziție este notată cu steluța cea mai apropiată de punctul P_1).

Randamentul maxim de carbonat acid de sodiu atins la temperatura de 15 °C nu depășește 78,8%.

La alte temperaturi, diagrama stării de echilibru a sistemului NaCl—NH_4HCO_3—H_2O prezintă același aspect. Pe toate izotermele, punctul P_1 corespunde la U_{Na} maxim. În ceea ce privește U_{NH_3}, el crește înspre punctul P_2, avînd în punctul P_1 o valoare relativ mare. În tabela 38 se

redau, comparativ, coeficienții de utilizare a sodiului și a amoniacului, în punctele P_1 și P_2, pentru diferite temperaturi.

Tabela 38

Coeficienții de utilizare a sodiului și a amoniacului pentru soluțiile saturate cu trei săruri

Temperatura °C	U_{Na}	U_{NH_3}	Temperatura, °C	U_{Na}	U_{NH_3}
Punctul P_1			*Punctul P_2*		
0	73,6	88,0	0	34,6	95,6
15	78,8	85,1	15	43,4	95,1
30	83,4	84,1	30	50,8	94,1

Din tabela 38 rezultă că U_{Na} crește o dată cu ridicarea temperaturii, pe cînd U_{NH_3}, în acest caz, se schimbă puțin.

Randamentul maxim de carbonat acid de sodiu (84%, după Fedotiev) poate fi obținut între 30 și 32 °C. Pentru procedeul amoniacal, această cifră reprezintă limita care poate fi atinsă și la care trebuie să se tindă în practică.

Valoarea practică a analizei efectuate de P. P. Fedotiev este foarte mare. Inventatorii procedeului amoniacal au fost convinși mult timp că, prin diferitele lor realizări și perfecționări, se poate realiza transformarea aproape completă a clorurii de sodiu în carbonat acid de sodiu. Cercetînd diagramele stării de echilibru se constată însă că, păstrîndu-se neschimbate principiile procedeului, aceste încercări nu pot fi încununate cu succes. Pe de altă parte, randamentele insuficient de mari, obținute în fabricile de sodă, nu pot fi justificate prin limitele fizico-chimice determinate de însăși natura sistemului $NaCl—NH_4HCO_3—H_2O$.

O serie de condiții limitative, constatate în practică (raportul S : L în procesul saturării cu bioxid de carbon, regimul de răcire, scăderea solubilității clorurii de sodiu la mărirea conținutului în amoniac al soluției inițiale etc.), în cazul realizării procesului amoniacal de obținere a sodei în aparatură modernă, nu permit aplicarea normelor, pentru substanțele reactante, corespunzătoare punctului optim al politermei sistemului $NaCl—NH_4HCO_3—H_2O$ (punctul P_1 la temperaturi apropiate de 32 °C). În practică, se întrebuințează soluții a căror saturare cu bioxid de carbon duce la soluții finale reprezentate, pe diagrama de echilibru, prin puncte în interiorul cîmpului carbonatului acid (de exemplu, în domeniul hașurat al izotermei 15 °C, fig. 235).

Deoarece solubilitatea $NaHCO_3$ — la conținutul dat de NaCl și de NH_4Cl *) — scade o dată cu scăderea temperaturii, randamentul de carbonat acid de sodiu poate fi mărit prin scăderea temperaturii la sfîrșitul saturării cu bioxid de carbon. În practică, lichidul evacuat din coloană se răcește la 25 . . . 30 °C. Scăderea ulterioară a temperaturii, în partea inferioară a coloanei, poate favoriza creșterea randamentului de carbonat acid.

Trebuie să se sublinieze că cele expuse mai sus nu contrazic concluzia, trasă anterior, despre creșterea randamentului maxim de carbonat acid, o

*) Compozițiile tuturor soluțiilor care, în domeniul diagramei, se găsesc deasupra axei $NaHCO_3 — NH_4Cl$, pot fi exprimate prin componenții: NaCl, NH_4Cl, $NaHCO_3$.

dată cu ridicarea temperaturii. Diferitele randamente în punctele P_1, pentru diferite temperaturi, se referă și la diferite norme inițiale ale substanțelor reactante. În cazul de față este vorba de variația randamentului în funcție de temperatură, la același conținut de substanțe reactante care dă soluția finală în cîmpul carbonatului acid de sodiu. La răcirea acestor soluții se separă o cantitate suplimentară de carbonat acid de sodiu; punctul corespunzător compoziției de echilibru a soluției mame, în funcție de poziția punctului compoziției soluției inițiale în cîmpul diagramei, se apropie de linia P_2—P_1 sau de linia P_1—IV.

Analiza diagramei stării de echilibru, asemănătoare celei descrise pentru procedeul amoniacal de obținere a sodei (pag. 542) ca și pentru procesele de prelucrare a sărurilor de potasiu (pag. 446—448), are un rol foarte mare în tehnologia modernă a producției de săruri. În studiul condițiilor de prelucrare a sărurilor naturale, pentru fabricarea diferitelor săruri sintetice, a materialelor pe bază de silicați, a aliajelor metalice etc., analiza fizico-chimică a sistemelor apă-sare în echilibru servește ca bază pentru rezolvarea justă, prin calcul, a unei serii de probleme practice și ușurează foarte mult alegerea schemei raționale de producție.

Schema de fabricare a sodei prin procedeul amoniacal

Schema generală a procesului tehnologic de fabricare a sodei prin procedeul amoniacal este reprezentată în fig. 236. Saramura (305—310 g de NaCl la litru), purificată în prealabil de sărurile de calciu, de magneziu și de alte impurități, trece din rezervorul de presiune *1*, prin scurgere naturală, în absorbitorul *2*. Aici, soluția absoarbe amoniacul și, parțial, bioxidul de carbon conținut în gazul care vine din filtrele *5* (în care s-a separat carbonatul acid) și în gazul care vine din coloanele de carbonatare *3*. În afară de aceasta, în absorbitor se absoarbe amoniacul introdus, în contracurent, în partea inferioară a absorbitorului *2*, din coloana de distilare *6*. Gazul rezidual, eliberat aproape complet de amoniac și de bioxid de carbon în aparatele de absorbție, este alcătuit în special din azot; el se evacuează în atmosferă.

Soluția amoniacală de clorură de sodiu, în prealabil răcită, este introdusă continuu în partea superioară a coloanei de carbonatare *3* (coloana este umplută aproape pînă sus cu lichid); aici se întîlnește cu bioxidul de carbon, în prealabil spălat și răcit, rezultat în cuptoarele *7* de calcinat carbonatul acid de sodiu (cu conținut de 90% CO_2) și în cuptoarele de var *10* (cu conținut de 35—40% CO_2). Gazul se introduce în partea inferioară a coloanei de carbonatare *3*, cu ajutorul compresoarelor *8*.

În coloana de carbonatare *3* se realizează reacția principală de transformare a materiei prime (clorura de sodiu și bioxidul de carbon) în carbonat acid de sodiu. Din partea superioară a coloanei de carbonatare *3*, gazul, conținînd bioxid de carbon neabsorbit și amoniac antrenat, trece în absorbitorul *2*.

Precipitatul cristalin de carbonat acid de sodiu, format în stare de suspensie în coloana de carbonatare *3*, intră, împreună cu soluția de clorură de amoniu, în filtrul *5*, unde are loc separarea carbonatului acid solid. Filtratul se trimite în coloana de distilare *6*, pentru recuperarea amoniacului din clorura de amoniu și pentru descompunerea carbonaților de amoniu. Recuperarea amoniacului constă în descompunerea clorurii de amoniu cu lapte de var, urmată de distilarea, cu ajutorul aburului, a amoniacului for-

mat. Amoniacul recuperat se întoarce din nou în proces, prin introducere în absorbitorul *2*. Lichidul, alcătuit în special dintr-o soluţie de $CaCl_2$ şi de NaCl nereacţionată, se îndepărtează.

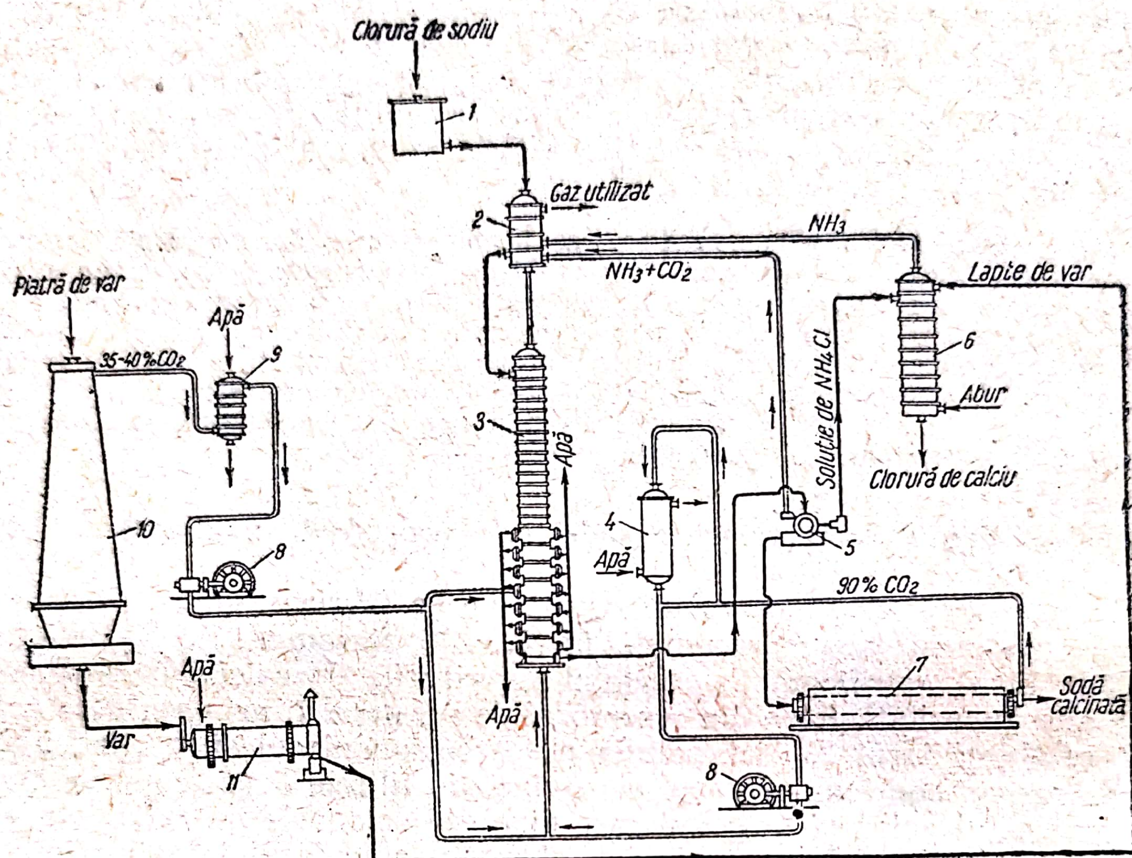


Fig. 236. Schema generală a fabricării sodei prin procedeul amoniacal:

1 — rezervor de presiune; *2* — absorbitor; *3* — coloană de carbonatare; *4* — răcitor; *5* — filtru; *6* — coloană de distilare (recuperare a amoniacului); *7* — cuptor pentru calcinarea carbonatului acid de sodiu; *8* — compresor; *9* — spălător pentru gazul din cuptoarele de var; *10* — cuptor de var; *11* — aparat pentru stingerea varului

Carbonatul acid de sodiu, spălat pe filtrul *5*, intră în cuptorul rotativ *7*, pentru calcinare. Soda calcinată din cuptorul *7* trece la ambalare. Gazul, conţinînd circa 90% CO_2, format în cuptoarele *7* de calcinat carbonatul acid de sodiu prin descompunerea carbonat acid, trecînd prin răcitorul *4*, este aspirat de compresorul *8*, unde se comprimă la presiunea de circa 2 at şi, în amestec cu gazul răcit şi spălat, din cuptoarele de var, se trimite în coloana de carbonatare *3*.

Bioxidul de carbon necesar procedeului amoniacal este produs în cuptorul de var *10*, prin calcinarea pietrei de var sau a cretei la temperatura de 1 100 ... 1 200 °C. Gazul obţinut, conţinînd 35—40% CO_2, după răcire şi purificare de praf şi de alte impurităţi, în spălătorul *9*, este aspirat de compresorul *8* şi intră în coloana de carbonatare *3*.

Laptele de var se obţine din oxidul de calciu, care, din cuptorul de var, este introdus în aparatul pentru stingerea varului *11*; acest din urmă aparat este alcătuit dintr-un cilindru de oţel, în care, concomitent cu varul, se introduce apă caldă. Laptele de var se filtrează de particulele de material incomplet ars ($CaCO_3$ etc.) şi apoi trece în coloana de distilare *6*, pentru recuperarea amoniacului din clorura de amoniu.

În diferitele fabrici de sodă, fabricarea sodei calcinate prin procedeul amoniacal se realizează după o schemă tehnologică aproape identică, în care diferă numai tipurile, dimensiunile și capacitatea de producție a diferitelor grupe de aparate. Întregul proces de producție a sodei se poate împărți în cîteva etape; fiecare din aceste etape se realizează într-un singur aparat sau într-o baterie de aparate (legate între ele). La fabricarea sodei, aceste etape se realizează în *secții* diferite. În producția sodei calcinate există următoarele secții: 1) secția de saturare a saramurii cu amoniac — secția de absorbție; 2) secția de compresoare de gaze; 3) secția de precipitare a carbonatului acid de sodiu prin saturarea soluției amoniacale de clorură de sodiu cu bioxid de carbon — secția de carbonatare; 4) secția de separare a carbonatului acid de sodiu de soluția de clorură de amoniu — secția de filtrare; 5) secția de recuperare a amoniacului din clorura de amoniu — secția de distilare; 6) secția de descompunere a carbonatului acid de sodiu în bioxid de carbon și sodă calcinată — secția de calcinare.

Toate secțiile, astfel cum rezultă din descrierea schemei generale de fabricare a sodei, sînt legate între ele în ordinea circulației lichidelor și a gazelor și, luate împreună, reprezintă un lanț închis; fiecare verigă a acestui lanț depinde de restul verigilor și influențează ea însăși asupra celorlalte.

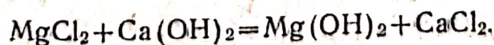
Pregătirea și purificarea saramurii. La fabricarea sodei calcinate prin procedeul amoniacal se prelucrează o saramură care conține 305—310 g de NaCl la litru. Saramura se obține din surse naturale sau prin dizolvarea în apă a sării geme. Soluțiile naturale de clorură de sodiu se extrag din adîncul pămîntului prin sonde speciale și, prin conducte, se trimit în rezervoare. Obținerea soluției artificiale de sare se realizează prin dizolvarea straturilor de sare gemă cu apă, care se introduce prin sonde.

Fabricile de sodă se construiesc, de obicei, în apropierea zăcămintelor de clorură de sodiu. Alegerea amplasamentului pentru construcția fabricilor de sodă este determinată și de prezența materiei prime pentru obținerea bioxidului de carbon și a varului (piatră de var, cretă), ca și de resursele de combustibil și de apă etc.

Impuritățile, constînd din săruri de calciu și de magneziu, care se găsesc în saramură în cantități mici (6—7 g/l), se precipită sub formă de carbonat de calciu și de hidroxid de magneziu, la introducerea în soluție a amoniacului și a bioxidului de carbon. Pentru prevenirea înfundării aparaturii, a impurificării produsului finit (sodei) etc., aceste precipitate trebuie îndepărtate cît mai complet din soluție.

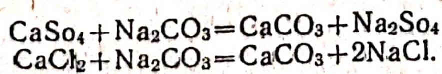
În unele fabrici, purificarea saramurii de aceste impurități se mai efectuează în procesele de absorbție și de carbonatare. În aceste cazuri, se alege un astfel de regim al procesului de absorbție (temperatură, concentrație, etc.), încît calciul și magneziul se separă cît mai complet, sub formă de săruri compuse din cristale mari, care se depun ușor. În prezent, acest proces de purificare a saramurii este perimat.

În majoritatea fabricilor de sodă se aplică purificarea preliminară a saramurii, de ionii calciu și magneziu. Pentru purificare se aplică în special procedeul cu sodă și var. Conform acestui procedeu, saramura se tratează cu var stins; se formează hidroxid de magneziu, insolubil:



$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + CaCl_2.$$

Soluția se tratează apoi cu sodă; astfel, se precipită sărurile de calciu care se găsesc în soluție, cum și sărurile formate la precipitarea magneziului:



$$CaSo_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2So_4$$
$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaCl.$$

După separarea precipitatelor formate, saramura, aproape complet purificată de sărurile de calciu și de magneziu, se trimite pentru absorbția amoniacului.

Purificarea prealabilă a saramurii de ionii calciu și magneziu, în afara aparaturii de fabricare a sodei, mărește foarte mult tehnicitatea procesului amoniacal de obținere a sodei, deoarece elimină necesitatea curățirii frecvente a pereților conductelor și a aparatelor industriale, curățire care duce la micșorarea producției de sodă și la dereglarea regimului tehnologic.

La purificarea prealabilă a saramurii, este suficientă curățirea aparaturii de absorbție o dată sau de două ori pe an; în cazul cînd se lucrează cu saramură nepurificată, sînt necesare opriri pentru curățirea aparaturii la fiecare două-trei luni. Purificarea prealabilă a saramurii îmbunătățește, de asemenea, funcționarea altor secții de producție (carbonatare, filtrare) și micșorează cantitatea de impurități în soda finită.

Absorbția. Rolul principal al secției de absorbție constă în pregătirea unei soluții amoniacale de clorură de sodiu cu concentrație necesară procesului carbonatării. In aparatele din această secție, procesul principal constă în absorbția amoniacului și, parțial, a bioxidului de carbon, în soluția de clorură de sodiu.

Absorbția amoniacului și a bioxidului de carbon în soluția de clorură de sodiu se realizează în contracurent, în trei aparate: în spălătorul de aer al filtrelor, în spălătorul de gaz al coloanelor de carbonatare și în absorbitor. Absorbția amoniacului în această soluție se face în cîteva etape, cu răcirea intermediară a lichidului (în schemele vechi se supunea răcirii intermediare gazul), deoarece la absorbția a 1 kg de NH_3 se degajă circa 500 kcal, iar la ridicarea temperaturii absorbția amoniacului de către soluția de clorură de sodiu se înrăutățește.

Pentru absorbție se întrebuințează aparate de tipul celor cu barbotare; acestea sînt compuse din coloane verticale, alcătuite din cîteva compartimente de fontă, cu flanșe; compartimentele se îmbină pe garnituri de cauciuc și se strîng cu șuruburi.

In aparatele de absorbție prin barbotare, fiecare compartiment este înzestrat cu dispozitive speciale de absorbție, denumite talere cu clopote (fig. 237), care asigură contactul intim al gazului cu lichidul. Talerul este alcătuit dintr-un fund de fontă fasonat *1,* avînd în centru orificiul *2,* pentru trecerea gazului. La partea superioară, acest orificiu este acoperit cu un clopot de fontă *3,* care se reazemă pe fund cu ajutorul picioarelor. Marginile clopotului sînt dințate, pentru mărirea suprafeței de absorbție și pentru divizarea gazului în bule. Compartimentele (fiecare din ele conținînd cîte un taler) comunică între ele prin tuburile de preaplin *4* (care se găsesc în interiorul aparatului sau în afara lui); orificiile tuburilor de preaplin sînt astfel situate, încît în compartiment rămîne totdeauna pe fund un strat de lichid, în care marginile dințate ale clopotului sînt cufundate pînă la o anumită adîncime (adîncime de barbotare). Gazul trece dintr-un compartiment al aparatului în celălalt prin orificiile centrale și barbotează prin stratul de lichid; lichidul se scurge continuu, prin tuburile de preaplin, din compartimentul superior în cel inferior.

Astfel, între gaz și lichid se realizează un contracurent.

Mai perfecționată este construcția compartimentului care în locul unui singur clopot mare, este înzestrat cu 14 clopote mici, adică un taler cu mai multe clopote (fig. 238). Clopotele *2* au margini dințate, introduse în stratul de lichid la adîncimea de circa 100 mm. Gazul care urmează să fie absorbit intră sub clopotele *2* prin gîtul *3,* barbotează prin stratul de lichid, și trece în compartimentul superior. Fiecare clopot se reazemă de gîtul *3* și se strînge de acesta cu ajutorul scoabei *4* și al șurubului *5,* care trece

prin orificiul din centrul clopotului și este înzestrat, la capătul inferior, cu piulița 6. Pentru scurgerea lichidului dintr-un compartiment în celălalt, fiecare compartiment este înzestrat cu două tuburi interioare de preaplin, din fontă 7.

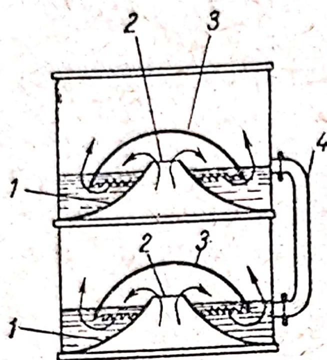


Fig. 237. Schema instalației de absorbție:
1 — fund fasonat; 2 — orificiu pentru trecerea gazelor; 3 — clopot; 4 — tub de preaplin

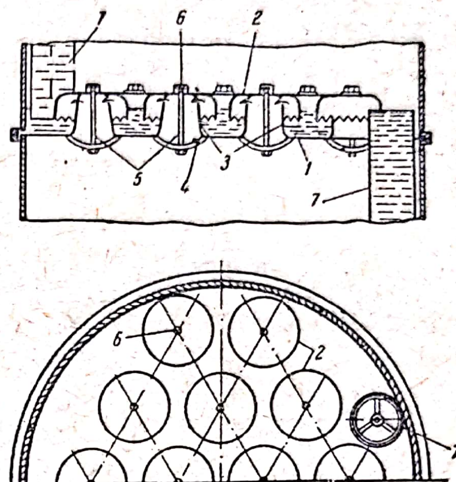


Fig. 238. Taler cu mai multe clopote:
1 — fundul talerului; 2 — clopote; 3 — gît; 4 — scoabă; 5 — șuruburi de strîngere; 6 — piulițe, 7 — tuburi interioare de preaplin

Utilizarea talerelor cu mai multe clopote și tuburi interioare de preaplin a permis să se mărească de trei ori suprafața de contact a gazului cu lichidul, să se micșoreze adîncimea de barbotare și, prin aceasta, să se reducă rezistența hidraulică și să se simplifice etanșarea tuburilor de preaplin. Acest fel de construcție „intensificată“ a compartimentului, se poate aplica numai în cazul cînd se lucrează cu saramură purificată în prealabil de ionii de calciu și magneziu.

Numărul de compartimente al diferitelor aparate de absorbție variază de la 3 pînă la 23.

În fabricile de sodă fruntașe, toată aparatura de absorbție este montată sub forma a două coloane: mare și mică. Coloana mare este alcătuită din spălătorul de aer al filtrelor, din spălătorul de gaz al absorbitorului, din răcitorul de gaz, din primul absorbitor și din primul decantor. Spălătorul de gaz al coloanelor, al doilea absorbitor și al doilea decantor sînt reunite în coloana mică.

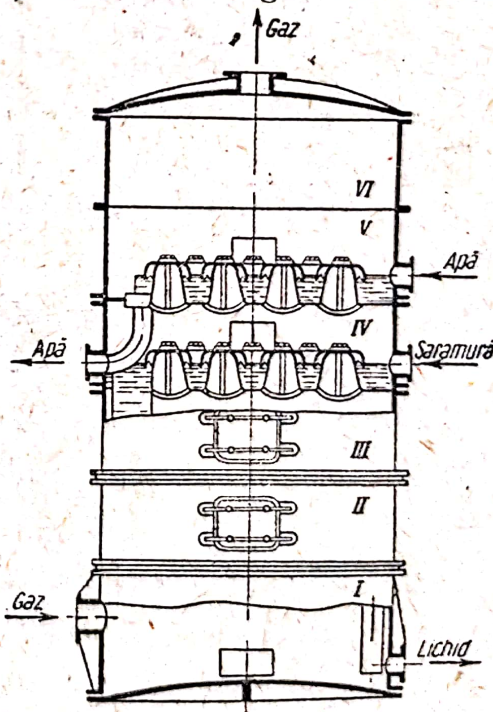


Fig. 239. Spălător de aer al filtrelor:
I, II, III, IV, V și VI — compartimente

Spălătorul de aer al filtrelor (partea superioară a coloanei mari) servește la separarea amoniacului conținut în aerul aspirat din filtre. Spălă-

torul (fig. 239) este alcătuit din șase compartimente, din fontă, *I—VI* (diametrul 2,8 m, înălțimea totală 6,3 m). In compartimentul inferior al spălătorului de aer al filtrelor se introduce gazul și din el se scoate lichidul. Următoarele trei compartimente de barbotare (*II*, *III* și *IV*) sînt destinate pentru absorbția amoniacului de către saramură, iar în compartimentul superior (*V*), resturile de amoniac, neabsorbite de saramură, sînt absorbite în apă. Compartimentul cel mai de sus (*VI*), gol, este destinat pentru separarea picăturilor de lichid antrenat. Compartimentele de barbotare sînt înzestrate cu talere cu mai multe clopote.

Spălătorul de gaz al absorbitoarelor este separat, cu un fund în formă de calotă sferică, de spălătorul de aer al filtrelor și are aceeași construcție. Înălțimea totală a acestei părți a coloanei este de circa 6 m. Aici se produce spălarea gazului care intră în primul absorbitor, de resturile de amoniac. Gazul din spălătorul de gaz al absorbitoarelor se scoate cu ajutorul pompei și se trimite spre secția de calcinare, iar lichidul, prin scurgere naturală, intră în spălătorul de gaz al coloanelor, unde este amestecat cu lichidul din spălătorul de aer al filtrelor.

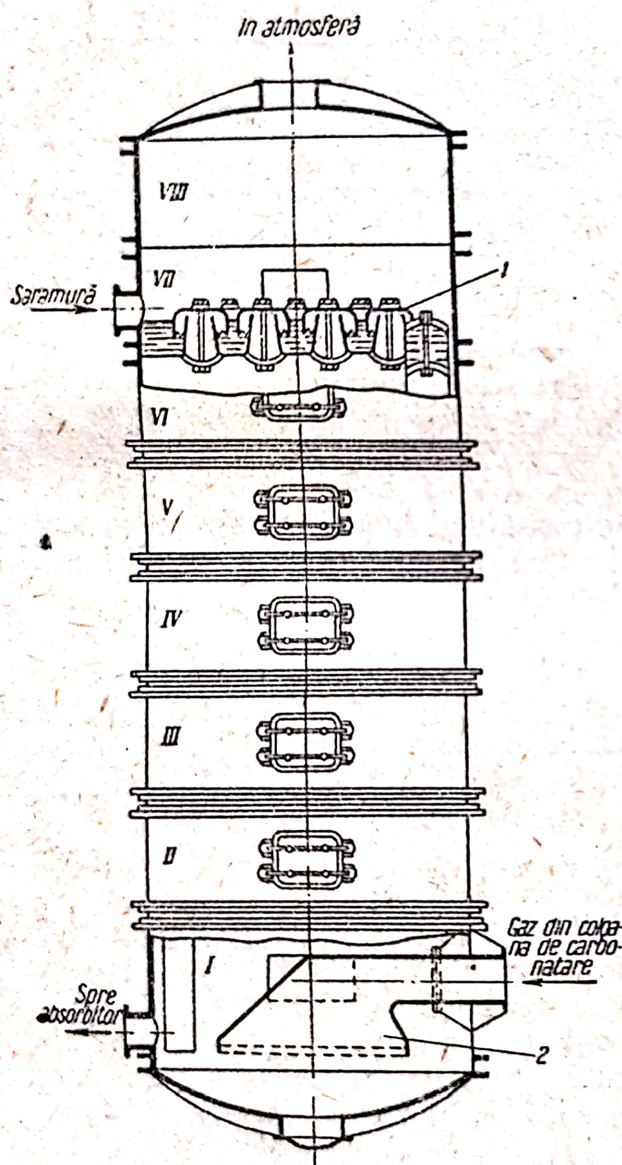


Fig 240. Spălător de gaz al coloanelor: *I—VIII* — compartimente; *1* — taler cu mai multe clopote; *2* — clopot mare

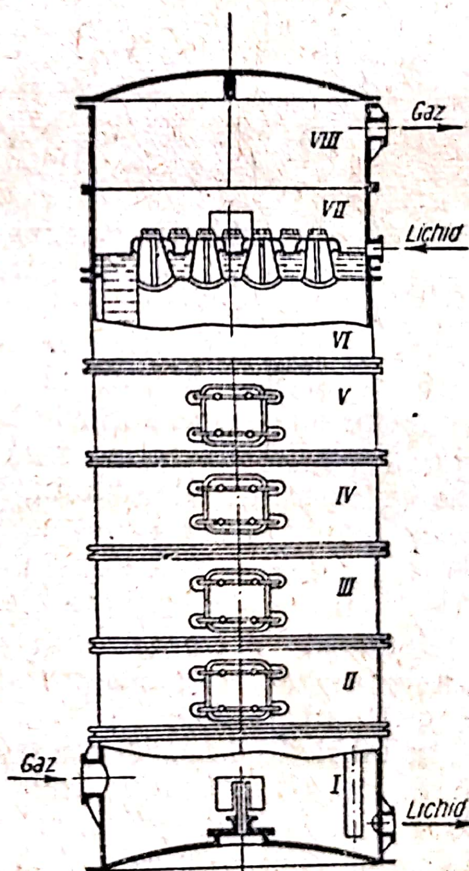


Fig. 241. Primul absorbitor: *I—VIII* — compartimente

Spălătorul de gaz al coloanelor (fig. 240) servește la separarea amoniacului și a bioxidului de carbon din gazele care ies din secția de car-

bonatare. Construcția lui este asemănătoare cu aceea a spălătorului de aer al filtrelor. El este alcătuit din opt compartimente (*I—VIII*), dintre care cele șase din mijloc sînt înzestrate cu talere *1* cu mai multe clopote; compartimentul superior servește la separarea picăturilor, iar cel inferior — spre deosebire de compartimentele centrale — este înzestrat cu un clopot mare *2* cu conductă de gaz. Diametrul compartimentelor este de 2,8 m, iar înălțimea totală — de circa 8 m. Gazul din secția de carbonatare intră în aparat pe la partea inferioară, trece prin toate compartimentele și iese în atmosferă prin racordul superior. Lichidul intră în contracurent, prin partea superioară a aparatului, și este evacuat pe la partea inferioară, în primul absorbitor.

Schema de absorbție descrisă mai sus se realizează cu răcirea intermediară a lichidului după primul și cel de-al doilea absorbitor, în răcitoare exterioare, stropite. Ambele absorbitoare servesc pentru absorbția amoniacului care merge spre instalația de absorbție din secția de distilare.

Primul absorbitor (fig. 241) este alcătuit din opt compartimente *I—VIII* (diametrul 2,8 m; înălțimea totală circa 8 m). Cele șase compartimente din mijloc (*II—VII*), de barbotare, sînt înzestrate cu talere cu mai multe clopote; compartimentul superior este gol și servește la separarea picăturilor, avînd un racord pentru evacuarea gazului; compartimentul inferior este înzestrat cu racorduri pentru intrarea gazului și pentru ieșirea lichidului. Între gazul absorbit și lichidul de stropire se realizează un contracurent. Absorbitorul funcționează cu vid (presiunea efectivă 300 mm col. Hg), ceea ce asigură scurgerea gazului prin stratul de lichid în toate compartimentele absorbitorului. Condiția principală a funcționării corecte a absorbitorului este temperatura constantă a procesului, care nu trebuie să depășească 70 °C.

Al doilea absorbitor este similar cu primul din punct de vedere constructiv. El este alcătuit din șapte compartimente cu diametrul de 2,8 m și cu înălțimea totală de 6,9 m. Două compartimente superioare servesc la captarea stropilor, iar cel inferior servește — la introducerea gazului și la ieșirea lichidului; restul de patru compartimente, înzestrate cu talere cu mai multe clopote, sînt pentru barbotare.

Soluția finală amoniacală de clorură de sodiu, la ieșire din răcitorul stropit al celui de al doilea absorbitor, unde temperatura ei scade la 30 °C, se pompează, cu ajutorul pompei centrifuge, la secția de carbonatare.

Celelalte aparate ale secției de absorbție, datorită importanței lor reduse, nu se descriu.

În toate aparatele de absorbție (în spălătorul de aer al filtrelor, în spălătoarele de gaz ale coloanelor, în absorbitoare etc.) se aplică principiul contracurentului între gaz și lichid.

Carbonatarea. Carbonatarea este una din operațiile cele mai importante la fabricarea sodei prin procedeul amoniacal. Prin carbonatare se realizează transformarea materiei prime (clorură de sodiu și bioxid de carbon) în carbonat acid de sodiu.

Reacția decurge cu degajarea unei cantități mari de căldură, datorită cărui fapt temperatura lichidului, în partea de mijloc a coloanei de carbonatare, se ridică la 60 . . . 65 °C.

Viteza reacției de formare a carbonatului acid depinde de conținutul în amoniac și în clorură de sodiu al soluției, de conținutul în bioxid de carbon al gazului care trece la carbonatare, cum și de temperatura la care

se conduce procesul. Cu cît conținutul în clorură de sodiu și în amoniac al lichidului este mai mare și cu cît cantitatea de bioxid de carbon în gaz este mai mare, iar pe de altă parte cu cît temperatura în partea inferioară a coloanei este mai scăzută, cu atît coeficientul de utilizare a sodiului este mai mare, respectiv cu atît randamentul de carbonat acid de sodiu este mai mare.

Carbonatarea se realizează în aparate cu funcționare continuă, care acționează după principiul contracurentului.

Coloana de carbonatare (fig. 242) din una din fabricile de sodă este un turn cilindric, cu înălțimea de 23,3 m și cu diametrul interior de 2,3 m. Partea inferioară a coloanei este alcătuită, de obicei, din șapte compartimente mari de răcire *1*, înzestrate cu țevi prin care circulă apa de răcire. Partea superioară a coloanei este alcătuită din 29 compartimente mici *2*. Soluția amoniacală de clorură de sodiu este introdusă în al patrulea compartiment mic, de sus, și, trecînd succesiv prin toate compartimentele, iese pe la partea inferioară a coloanei. Gazul de cuptoare, conținînd 38—40% CO_2, se trimite, cu presiunea de 2—2,5 ata, în cel de-al patrulea compartiment de răcire, de jos, iar gazul mixt (conținînd 60—68% CO_2) intră în primul compartiment de răcire, de jos. Gazul circulă în contracurent prin toată masa soluției amoniacale de clorură de sodiu, care se scurge de sus în jos, dintr-un absorbitor într-altul, și trece, pe la partea superioară, în spălătorul de gaz al coloanelor de carbonatare.

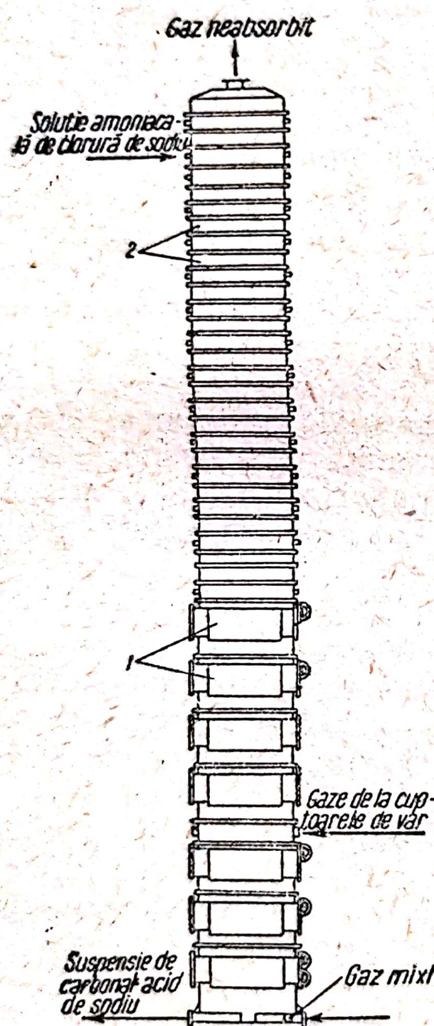
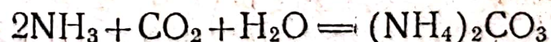


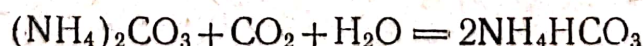
Fig. 242. Coloană de carbonatare: *1* — compartimente mari de răcire; *2* — compartimente mici de răcire

Procesul de carbonatare pe toată înălțimea coloanei decurge în modul următor. În partea superioară a coloanei se formează carbonatul de amoniu, din amoniac și bioxid de carbon:



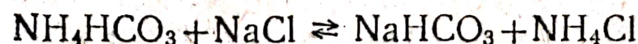
$$2NH_3 + CO_2 + H_2O = (NH_4)_2CO_3$$

Pe măsura desfășurării procesului, carbonatul de amoniu, reacționînd cu excesul de bioxid de carbon, se transformă în carbonat acid de amoniu:



$$(NH_4)_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NH_4HCO_3$$

Aproximativ în al 14-lea compartiment (de sus), datorită aglomerării unei cantități suficiente de ioni HCO_3^-, începe reacția de dublu schimb, însoțită de precipitarea carbonatului acid de sodiu și de formarea, în soluție, a unei cantități echivalente de clorură de amoniu:



$$NH_4HCO_3 + NaCl \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl$$

Datorită absorbției continue de bioxid de carbon, formarea cristalelor de carbonat acid de sodiu continuă în toate compartimentele ulterioare și se termină în compartimentul cel mai de jos.

Durata de menținere a lichidului în coloana de carbonatare este de 2—2,5 h. În cazul funcționării normale, lichidul din coloana de carbonatare se menține constant la înălțimea de 20 m. Conținutul în bioxid de carbon al gazului care iese din coloana de carbonatare nu trebuie să depășească 6—7%. Temperatura lichidului care intră în coloana de carbonatare este de 28...30 °C; temperatura lichidului evacuat din coloana de carbonatare este de 26...28 °C. La această temperatură se formează cristale mari de carbonat acid, care ulterior se filtrează ușor. Temperatura gazului, la ieșire, este de 38...40 °C; temperatura apei de răcire, la evacuarea ei din elementele de răcire, este de circa 45 °C.

Consumul de gaz (cu conținut mediu de 45% CO_2), pentru 1 t de sodă este de 1 050—1 100 m³ (la temperatura de 0 °C și la presiunea 760 mm col. Hg).

Capacitatea de producție a coloanei de carbonatare depinde de regimul ei de temperatură, de conținutul gazului în bioxid de carbon. În condițiile unei răciri bune cu apă și a unei concentrații mari a gazului (la intrare, 68% CO_2; la ieșire, 7—8% CO_2), capacitatea de producție a unei coloane, avînd dimensiunile indicate mai sus, poate fi adusă pînă la 85—90% t de sodă calcinată în 24 h *).

Capacitatea de producție a coloanei de carbonatare poate fi mărită, dacă se utilizează un gaz cu conținut mai mare de CO_2, de exemplu, cu 95% CO_2, obținut ca produs secundar la fabricarea hidrogenului prin oxidarea oxidului de carbon cu vapori de apă. O dată cu creșterea conținutului gazului în bioxid de carbon, viteza de reacție în zona inferioară a coloanei crește, iar la o răcire bună a coloanei crește, concomitent, și viteza de cristalizare a carbonatului acid de sodiu. Creșterea presiunii parțiale a bioxidului de carbon din gaz mărește coeficientul de utilizare a sodiului pînă la 73%, datorită cărui fapt consumul de saramură scade cu 4—5%, pierderile de amoniac se reduc, rezervele instalației de spălare se măresc etc.

Coloana de carbonatare, pe pereții căreia s-a depus o cantitate mare de carbonat acid de sodiu, în loc să fie spălată cu apă caldă (astfel cum se făcea înainte) se trece la un regim de carbonatare cu bioxid de carbon diluat, astfel încît să nu aibă loc cristalizarea carbonatului acid, ci, din contra, carbonatul acid depus pe pereții coloanei să se dizolve. După o astfel de *carbonatare prealabilă,* soluția trece în coloana de carbonatare principală.

Carbonatarea prealabilă dă posibilitatea să se mărească conținutul în boixid de carbon în coloane și, prin aceasta, să se intensifice procesul de formare a carbonatului acid de sodiu. Absorbția bioxidului de carbon din gaz, de către soluția puternic alcalină, are loc atît de intens, încît gazul care iese din coloana de carbonatare aproape nu mai conține bioxid de carbon.

Carbonatarea prealabilă a soluției amoniacale de clorură de sodiu, automatizarea conducerii procesului, concomitent cu purificarea prealabilă

*) Capacitatea de producție a coloanelor de carbonatare, de altă construcție, cu înălțimea de 25 m și cu diametrul interior de 2,7 m, atinge 150 t de sodă calcinată în 24 h.

a saramurii și cu întrebuințarea unui gaz cu conținut mare în CO_2, asigură un coeficient mărit de utilizare a sodiului (pînă la 73—74%), o utilizare mai bună a gazului și un randament mai mare de sodă.

Filtrarea. Separarea carbonatului acid de sodiu de soluția primară se efectuează, în prezent, în filtre rotative cu vid, cu funcționare continuă (v. pag. 460). Precipitatul de carbonat acid de sodiu filtrat conține pînă la 14—15% umiditate. Vidul pe filtru se menține în limitele 320—350 mm col. Hg. Pentru îndepărtarea clorurii de amoniu și a carbonatului de amoniu, precipitatul de pe filtru se spală cu apă. Consumul de apă de spălare este de 0,4—0,5 m^3 pentru 1 t de sodă. În acest caz crește și volumul soluției primare.

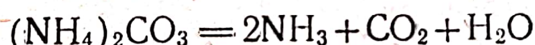
În ultimii ani, în unele fabrici de sodă s-au introdus centrifugi de mare capacitate de producție, în locul filtrelor cu vid; în acest caz, după centrifugare, precipitatul conține 7—8% umiditate, adică de două ori mai puțin decît la utilizarea filtrelor cu vid. Dacă, după ce a fost filtrat prin filtre cu vid, precipitatul se supune, suplimentar, unei centrifugări, conținutul în umiditate poate fi scăzut chiar pînă la 4%, ceea ce ușurează foarte mult funcționarea cuptoarelor de sodă. Consumul de energie crește, însă, în cazul acesta.

Descompunerea carbonatului acid de sodiu (calcinarea). Descompunerea carbonatului acid de sodiu în scopul obținerii sodei calcinate se face în cuptoare de calcinare a carbonatului acid de sodiu, la temperatura de 150...160 °C. Aici are loc următoarea reacție:



$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Concomitent, se produce descompunerea carbonatului de amoniu antrenat de precipitat:



$$(NH_4)_2CO_3 = 2NH_3 + CO_2 + H_2O$$

Carbonatul acid de sodiu, brut, se trimite, prin malaxorul *4* (fig. 243), pentru calcinare în cuptorul de calcinat carbonat acid de sodiu *5*. Aici, cu ajutorul elevatorului *8* și al transportorului elicoidal *7*, se aduce o parte din soda finită, gata calcinată (sodă recirculată), adăugîndu-se carbonat acid de sodiu în raportul de circa 1 : 1. Această sodă calcinată se adaugă pentru a preveni depunerea carbonatului acid, brut, pe pereții cuptorului de calcinat carbonat acid de sodiu. În prezent, unele fabrici au trecut la alimentarea cuptoarelor de calcinat carbonat acid de sodiu fără a mai adăuga sodă calcinată.

Soda finită este evacuată din cuptor în siloz, cu ajutorul transportorului elicoidal, de unde trece la ambalare.

Bioxidul de carbon, obținut la descompunerea carbonatului acid, se trece din cuptorul de calcinat carbonatul acid în ciclonul *3*, unde se purifică de praful de sodă. Soda separată în ciclon cade în malaxorul *4*; gazul intră în răcitorul de gaz *2* al cuptoarelor de calcinat carbonatul acid, unde se răcește, cu apă, la temperatura de 45 °C, apoi trece în partea inferioară a coloanei de carbonatare *1*, stropită cu apă, pentru separarea resturilor de amoniac și de sodă. Gazul evacuat din coloană are temperatura de circa 30 °C și conține circa 90% CO_2. Înainte de a fi introdus în coloanele de carbonatare, gazul din cuptoarele de calcinat carbonatul acid de sodiu este amestecat cu gazul din cuptoarele de var, care conține pînă la 40% CO_2. Gazul mixt (60—68% CO_2) se trimite, cu presiunea de circa 2,5 ata, în coloanele de carbonatare. La fabricarea unei tone de sodă, în cuptoarele

de calcinat carbonatul acid de sodiu se formează circa 200 kg de bioxid de carbon, 500 kg de apă și circa 13 kg de amoniac.

Calcinarea carbonatului acid de sodiu se face în cilindri de oțel (dimensiuni: lungimea 18—25 m, diametrul 2,2—2,65 m), cu o turație de circa 5 rot/min. Cilindrul este închis într-o zidărie de cărămidă. Între cilindru și zidărie există un spațiu inelar pentru trecerea gazelor de ardere.

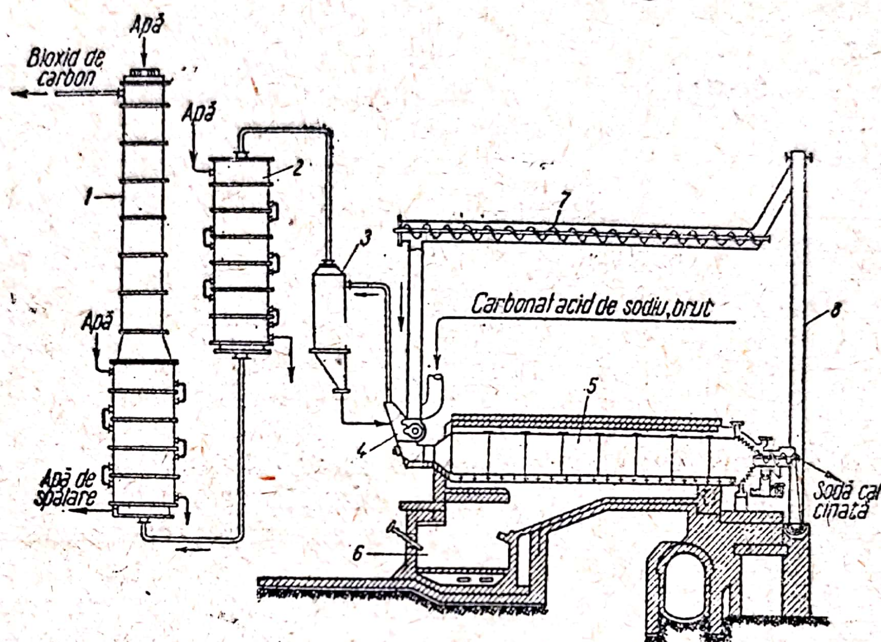


Fig. 243. Schema secției de calcinare:

1 — coloană; *2* — răcitor pentru gazul evacuat din cuptorul de calcinat carbonat acid de sodiu; *3* — ciclon; *4* — malaxor; *5* — cuptor de calcinat carbonat acid de sodiu (uscător); *6* — focar; *7* — transportor elicoidal; *8* — elevator

Pentru o amestecare mai bună, în interiorul cilindrului, pe toată lungimea lui, este montat un lanț greu, de oțel, bine fixat la un capăt, sau la ambele capete, de pereții laterali ai cuptorului de sodă; în timpul rotirii cilindrului, verigile lanțului sparg bucățile de sodă.

Capacitatea de producție în 24 h a cuptoarelor de calcinat carbonatul acid, avînd dimensiunile indicate mai sus, este de 100—140 t.

Teoretic, pentru disocierea carbonatului acid și pentru separarea sărurilor de amoniu este necesară o temperatură puțin mai înaltă decît 100 °C. Practic, însă, pentru accelerarea procesului de descompunere, temperatura, la ieșirea din aparat, se menține de obicei în limitele 140 . . . 160 °C. Combustibilul utilizat este huila sau păcura. Consumul de cărbune pentru 1 t de sodă este de circa 180 kg, iar cel de păcură — de 85—90 kg.

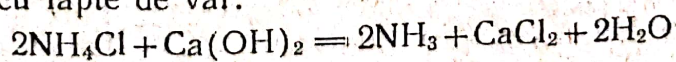
Recuperarea amoniacului (distilarea). Filtratul, obținut după separarea pe filtre a cristalelor de carbonat acid, conține în special clorură de sodiu și clorură de amoniu (amoniac combinat), carbonat de amoniu și carbonat acid de amoniu (amoniac semicombinat).

Amoniacul semicombinat se degajă ușor, la încălzirea la temperatura de 80 °C a lichidului filtrat:



$$(NH_4)_2CO_3 \rightleftarrows 2NH_3 + CO_2 + H_2O$$

Pentru separarea amoniacului combinat (din clorura de amoniu), soluția se tratează cu lapte de var:



$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O$$

Pentru aceasta, filtratul se tratează cu lapte de var, la cald, apoi, pentru separarea amoniacului pus în libertate, prin lichid se suflă abur. Soluția, alcătuită din clorura de sodiu neutilizată și din clorura de calciu formată, se evacuează la canal.

Aparatele principale de distilare sînt: schimbătorul de căldură, răcitorul de gaz și condensatorul, montate unul deasupra celuilalt, alcătuind o singură coloană generală de distilare, cu înălțimea de circa 45 m. În afară de aparatele enumerate mai sus, în secția de distilare există: aparat de distilare a lichidului cu concentrație redusă, amestecător de lichid de filtrare și amestecător de lapte de var.

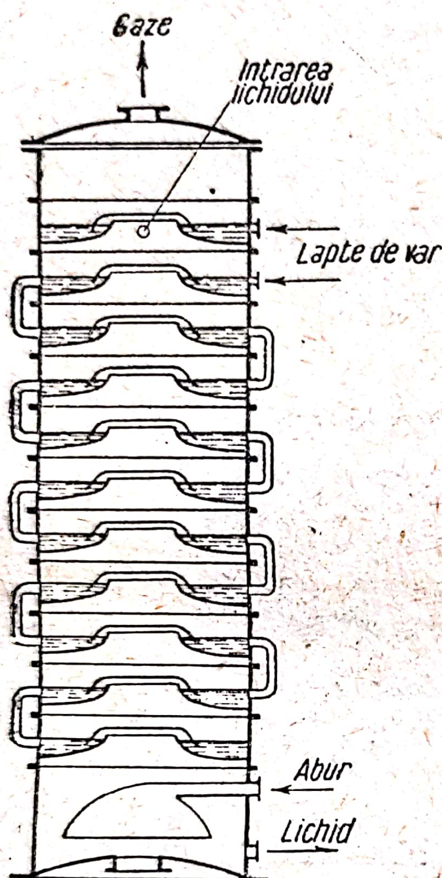


Fig. 244. Coloană de distilare

Coloana de distilare (fig. 244) este destinată pentru distilarea cu abur a amoniacului gazos degajat la tratarea soluției cu lapte de var. Ea se compune dintr-un cilindru de oțel, sau de fontă, cu înălțimea de circa 15 m și cu diametrul de 2,8—3,0 m, alcătuit din 12 sau mai multe compartimente de absorbție; compartimentul superior este gol și servește la condensarea lichidului din gaz; cel inferior este înzestrat cu un clopot pentru abur. Din punct de vedere constructiv, coloana de distilare este asemănătoare absorbitoarelor de tipul celor cu barbotare. În partea superioară a coloanei se menține presiune scăzută (presiune efectivă circa 720 mm col. Hg). Pentru fiecare tonă de sodă obținută se supun distilării 8,5—9 m³ lichid și se separă circa 400 kg de amoniac și circa 300 kg de bioxid de carbon. Amoniacul și bioxidul de carbon se trimit la absorbție.

Consumuri specifice. Consumurile specifice aproximative pentru 1 t de sodă calcinată sînt următoarele:

Saramură purificată (310 g NaCl/l), m³	5,0
Apă amoniacală (25,5%), kg	15—17
Piatră de var sau cretă ($CaCO_3$,100%), t	1,3—1,4
Apă, m³	80—120
Păcură (7 000 kcal), kg	120—125
Abur, megacal	1,35—1,45
Energie electrică, kWh	75—100

Este rațional ca în locul păcurei, care în prezent este o materie primă chimică valoroasă, să se ardă combustibil solid. În acest caz, consumul de cărbune (7 000 kcal) este de 145—160 kg la 1 t de sodă calcinată.

Fabricarea carbonatului acid de sodiu

Carbonatul acid de sodiu se întrebuințează pe scară largă în industria alimentară, în medicină etc. Din această cauză, el trebuie să îndeplinească

condiții foarte severe în ceea ce privește puritatea. Carbonatul acid de sodiu, finit, trebuie să conțină (în %):

$NaHCO_3$	min.	98
Na_2CO_3	max.	1,4
NaCl	max.	0,05
Umiditate	max.	1,0

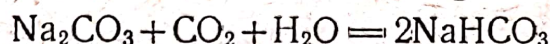
Produsul finit nu trebuie să conțină săruri de amoniu, metale grele și arsen.

Materia primă pentru fabricarea carbonatului acid de sodiu este soluția de sodă, care se prepară prin două procedee: 1) din sodă calcinată; 2) din carbonat acid, brut, obținut pe filtre ca produs intermediar la fabricarea sodei calcinate.

În cazul preparării soluției prin cel de-al doilea procedeu, carbonatul acid se separă bine de soluția de clorură de amoniu și se spală cu atenție.

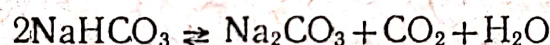
La primul procedeu, soda calcinată se dizolvă în apă și în soluție se introduce bioxid de carbon, pentru obținerea carbonatului acid de sodiu, pur, liber de impuritățile conținute în soda calcinată, inițială.

Formarea carbonatului acid de sodiu decurge conform ecuației:



$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3$$

La prepararea soluției prin cel de-al doilea procedeu, carbonatul acid, brut, se amestecă cu apă și cu soluțiile mamă care conțin $NaHCO_3$, obținute de la operația precedentă. Suspensia se introduce în vasul de decarbonatare, unde, sub acțiunea vaporilor de apă, are loc descompunerea carbonatului acid de sodiu:



$$2NaHCO_3 \rightleftarrows Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Sub acțiunea vaporilor de apă, sărurile de amoniu, conținute în precipitat, se descompun; amoniacul se îndepărtează, împreună cu bioxidul de carbon, și se captează în apă. Soluția de sodă obținută în acest fel, liberă de amoniac, după filtrare se supune carbonatării. În felul acesta, rezultă carbonat acid de sodiu, pur, care se separă sub formă de precipitat.

Carbonatul acid de sodiu, obținut prin oricare din procedeele descrise mai sus, se filtrează, se supune centrifugării, uscării cu aer cald, se macină și se ambalează.

În unele fabrici, carbonatul acid se separă din soluția mamă în centrifugi (pînă la o umiditate de 5—6%) și se usucă într-un uscător orizontal rotativ. După separarea carbonatului acid, filtratul se utilizează pentru dizolvarea unor porțiuni noi de carbonat acid, brut.

Al doilea procedeu este mai economic decît primul; din această cauză, el se aplică mai des în fabrici.

Carbonatul acid de sodiu sub formă de pulbere fin măcinată, obținut prin unul din procedeele descrise mai sus, se transportă în butoaie de lemn sau de placaj, sau în saci de hîrtie.

Căile de dezvoltare și de raționalizare a procesului amoniacal de obținere a sodei

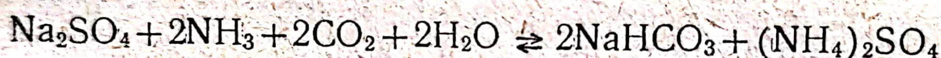
Procedeul amoniacal de fabricare a sodei calcinate, cu tot gradul înaintat de perfecționare a aparaturii și cu toată mecanizarea procesului, rămîne în urmă în ceea ce privește utilizarea materiei prime: pînă în prezent, coefi-

cientul de utilizare a materiei prime (a sodiului și a bioxidului de carbon) în acest procedeu este scăzut, iar clorul din sarea gemă și varul se pierd aproape complet.

În legătură cu aceasta, tehnicienii, în special cei din U.R.S.S., lucrează intens la raționalizarea și la intensificarea procedeului actual de fabricare (studiul condițiilor de realizare a regimului tehnologic optim, introducerea de noi compresoare și pompe puternice, mărirea capacității de producție a aparaturii de absorbție, instalarea de aparate moderne de control și măsură, mărirea concentrației bioxidului de carbon, utilizarea căldurii gazelor obținute în cuptoarele de calcinat carbonatul acid de sodiu etc.). În afară de aceasta, se elaborează variante noi, mai perfecționate și mai economice, ale procedeului amoniacal, care permit să se micșoreze consumul de materii prime, de energie și de combustibil; se elaborează procedee de utilizare a deșeurilor și de îmbinare a producției de sodă cu industrii apropiate, se automatizează producția etc.

În U.R.S.S. s-au elaborat noi procedee de fabricare a sodei, care prevăd utilizarea complexă a materiei prime. Printre ele, primul este procedeul amoniacal pe baza sulfatului de sodiu, cu obținerea concomitentă a sodei și a sulfatului de amoniu.

La baza acestui procedeu, elaborat de A. P. Belopolski, stă reacția de dublu schimb dintre carbonatul acid de amoniu și sulfatul de sodiu, care decurge conform următoarei ecuații generale:



$$Na_2SO_4 + 2NH_3 + 2CO_2 + 2H_2O \rightleftarrows 2NaHCO_3 + (NH_4)_2SO_4$$

Alături de carbonatul acid de sodiu se formează și sulfat de amoniu, care se întrebuințează ca îngrășămînt în agricultură.

Studiul sistemelor principale Na_2SO_4—NH_4HCO_3—H_2O și Na_2SO_4—NH_3—CO_2—H_2O au permis să se stabilească normele optime pentru substanțele reactante și condițiile fizico-chimice de conducere a procesului. Cercetarea primului sistem a arătat că, la un conținut optim de sulfat de amoniu în soluția mamă, se obțin următorii coeficienți de utilizare a sodiului și amoniacului:

$$\text{la } 15\,°C,\ U_{Na} = 70{,}8\%\ \text{ și }\ U_{NH_3} = 83{,}6\%$$

$$\text{la } 30\,°C,\ U_{Na} = 74{,}5\%\ \text{ și }\ U_{NH_3} = 84{,}12\%$$

Din compararea coeficienților de utilizare a sodiului și a amoniacului, cu randamente maxime la starea de echilibru față de sodiu și de amoniac, care au fost obținute de P. P. Fedotiev la studierea sistemului $NaCl$—NH_4HCO_3—H_2O, reiese că, la carbonatarea soluțiilor amoniacale de sulfați, randamentele, în ceea ce privește sodiul, sînt puțin mai scăzute decît la carbonatarea soluțiilor amoniacale de clorură de sodiu, iar randamentele, în ceea ce privește amoniacul, sînt, practic, aceleași. Trebuie să se țină seamă că aceste randamente caracterizează coeficientul de utilizare a sodiului numai în procesul carbonatării. În fazele ulterioare ale procesului, aproape tot sulfatul de sodiu neintrat în reacție, ca și amoniacul, se întorc din nou în fabricație.

Avantajele acestui procedeu constau în obținerea concomitentă a două produse valoroase — sodă și sulfatul de amoniu, gradul ridicat de utilizare a materiilor prime, reducerea prețului de cost al purificării bioxidului de carbon etc. Avantajul pe care îl prezintă procedeul constă în faptul că sul-

fatul de amoniu obținut poate fi întrebuințat direct ca îngrășămînt valoros și nu este necesară recuperarea lui. În cazul cînd la prelucrarea clorurii de sodiu se obține clorură de amoniu, care are numai o întrebuințare limitată ca îngrășămînt, este obligatorie recuperarea amoniacului; clorul se pierde complet, sub formă de clorură de calciu.

V. P. Ilinski și colaboratorii lui au elaborat procesul de reducere a sulfatului de sodiu natural cu cărbune, urmată de carbonatarea dublă a soluției de sulfură de sodiu. În cazul acesta se obține o soluție de sodă și hidrogen sulfurat, care ulterior se oxidează pînă la sulf elementar.

Deoarece în U.R.S.S. există rezerve naturale mari de sulfat de sodiu (mirabilit), posibilitatea utilizării lor complexe prezintă un interes deosebit.

S-a elaborat, de asemenea, un procedeu „combinat", cu utilizarea ca materie primă a silvinitului ($KCl \cdot NaCl$). La tratarea silvinitului cu amoniac și cu bioxid de carbon se obțin, concomitent, două produse: sodă calcinată și un îngrășămînt alcătuit din amestec de clorură de potasiu și clorură de amoniu. Coeficientul de utilizare a materiilor prime ajunge pînă la 97—98%.

4. FABRICAREA HIDROXIDULUI DE SODIU

Hidroxidul de sodiu (soda caustică) se întrebuințează pe scară largă la fabricarea mătăsii artificiale, a săpunurilor, a coloranților organici, a hîrtiei, în industria textilă, la rafinarea uleiurilor minerale, la fabricarea oxidului de aluminiu, a fenolului sintetic și în multe alte ramuri industriale.

Hidroxidul de sodiu se fabrică prin electroliză și pe cale chimică. În prezent, importanța cea mai mare o are fabricarea hidroxidului de sodiu prin electroliză.

Există două procedee chimice de fabricare a hidroxidului de sodiu: cu var, și cu ferit de sodiu. Ele se deosebesc numai prin metodele de obținere a leșiilor diluate de hidroxid de sodiu. Prelucrarea ulterioară a leșiilor diluate în leșii mai concentrate și în hidroxid de sodiu solid este aceeași, în toate procedeele (inclusiv prin electroliză).

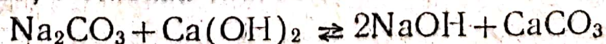
În procedeele chimice de fabricare a hidroxidului de sodiu, materia primă este soda calcinată, iar la electroliză — soluțiile apoase de clorură de sodiu.

În anul 1939, producția mondială de sodă caustică (fără U.R.S.S.) a fost 3,3 milioane t; 40% din soda caustică a fost obținută prin procedee chimice. În anul 1948, producția mondială de sodă caustică (fără U.R.S.S.), obținută prin toate procedeele, a crescut la 6,5 milioane t.

Procedeul cu var

Procedeul de fabricare a sodei caustice cu var este cel mai vechi și cel mai răspîndit. Aproape toată soda caustică obținută pe cale chimică se produce prin acest procedeu.

Procedeul cu var constă în tratarea unei soluții 10—12% de sodă calcinată cu var nestins, prin agitare și încălzire (caustificare). Varul nestins se stinge în soluția de sodă, trecînd în hidroxid de calciu. Acesta din urmă, reacționînd cu soda, formează hidroxid de sodiu:



$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftarrows 2NaOH + CaCO_3$$

Leşiile, obţinute după separarea precipitatului de carbonat de calciu, conţin de la 90 pînă la 120 g NaOH/l; concentraţia lor este, aproximativ, aceeaşi ca la procedeul electrochimic (cu catod solid). Prelucrarea ulterioară a acestor leşii, în produs finit, constă în concentrarea lor prin evaporare şi în topire.

Reacţia de formare a hidroxidului de sodiu este reversibilă; în anumite condiţii (concentraţie şi temperatură) se ajunge la starea de echilibru. Creşterea conţinutului soluţiei de reacţie în carbonat de sodiu face ca o mare parte din sodă să rămînă nereacţionată. Dimpotrivă, lucrînd cu soluţii iniţiale diluate de sodă, se atinge o transformare mai completă a sodei în hidroxid de sodiu; în acest caz, însă, se obţin soluţii mai puţin concentrate de hidroxid.

Mai jos sînt indicate date privitor la transformarea sodei în hidroxid de sodiu, în funcţie de conţinutul iniţial în sodă al soluţiei:

Conţinutul în Na_2CO_3 al soluţiei, %	4,8	9,0	10,3	13,2	15,0	18,8
Transformarea Na_2CO_3 în NaOH, %	99,1	97,2	95,0	93,7	91,2	84,8

Scăderea gradului de transformare, o dată cu creşterea conţinutului soluţiei în carbonat de sodiu, se explică prin aceea că solubilitatea carbonatului de calciu şi a hidroxidului de calciu în soluţia alcalină, în cazul prezenţei lor concomitente, nu dă reacţiei posibilitatea să ajungă pînă la sfîrşit.

Deoarece solubilitatea hidroxidului de calciu şi a carbonatului de calciu depind de conţinutul soluţiei în ioni OH^- şi CO_3^{--}, randamentul de hidroxid de sodiu este determinat de raportul $\frac{OH^-}{CO_3^{--}}$. Pe măsura creşterii conţinutului în ioni, CO_3^{--}, adică o dată cu creşterea conţinutului iniţial în carbonat de sodiu, randamentul de hidroxid de sodiu scade.

Ridicarea temperaturii micşorează, de asemenea, randamentul de hidroxid de sodiu, deoarece, în acest caz, solubilitatea varului devine mai mică. Din această cauză, unele fabrici realizează reacţia de obţinere a hidroxidului de sodiu la temperatura de 60...70 °C. Conducerea acestei reacţii la temperatura de circa 100 °C este raţională, deoarece, în aceste condiţii, creşte, concomitent, viteza de reacţie şi viteza de depunere a nămolului (carbonatului de calciu şi a altor impurităţi), datorită scăderii viscozităţii soluţiei.

Deşi evaporarea leşiilor mai concentrate (pînă la 12% NaOH) necesită un consum mai mic de combustibil, unele uzine întrebuinţează pentru obţinerea hidroxidului de sodiu leşii diluate (10%). Gradul de transformare a sodei în hidroxid de sodiu atinge, în acest caz, 94—95%.

Procesul tehnologic de fabricare a hidroxidului de sodiu prin procedeul cu var constă din următoarele operaţii principale:

1. Pregătirea soluţiei de sodă şi a laptelui de var.
2. Reacţia dintre soluţia de sodă şi hidroxidul de calciu (caustificarea sodei).
3. Separarea din soluţie a carbonatului de calciu format.

Operaţia principală (formarea hidroxidului de sodiu) se realizează în vase de caustificare ce constau din rezervoare cilindrice de oţel cu înălţimea de 2,7 m şi cu diametrul de 4 m; aceste vase sînt înzestrate cu agitator. După terminarea reacţiei, soluţia se decantează, iar precipitatul se spală în separatoare cu funcţionare continuă, în contracurent. Soluţia obţinută se trimite la concentrare, iar precipitatul solid de carbonat de

calciu se îndepărtează sau, în unele cazuri, după uscare și ardere, se trimite din nou în proces, sub formă de var, pentru prepararea laptelui de var.

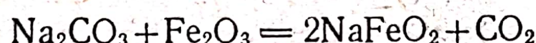
La acest procedeu, consumurile specifice pentru 1 t de sodă caustică ($NaOH$, 92%) sînt următoarele:

Sodă calcinată (95%), t	circa 1,4
Var (CaO, 85%), t	circa 1,1
Combustibil (7 000 kcal), t	1,7
Energie electrică, kWh	50—55

Din cantitatea totală de combustibil, 1,2 t se consumă pentru concentrarea leșiilor în aparate cu vid și 0,5 t — pentru topire în cazane. Astfel, în acest proces, cantitatea principală de combustibil se consumă pentru concentrarea soluțiilor.

Procedeul cu ferit de sodiu

Pentru obținerea hidroxidului de sodiu prin procedeul cu ferit, soda calcinată uscată (sau un amestec alcătuit din 50% sodă calcinată și 50% carbonat acid de sodiu, brut) este amestecată cu oxid feric măcinat, în raportul 1 : 3 și se calcinează în cuptoare rotative orizontale, la temperatura de circa 1 000 °C. Se formează topitura de ferit de sodiu:



$$Na_2CO_3 + Fe_2O_3 = 2NaFeO_2 + CO_2$$

Sub acțiunea apei calde, feritul de sodiu se descompune cu formarea de oxid feric și de soluție de hidroxid de sodiu:



$$2NaFeO_2 + H_2O = 2NaOH + Fe_2O_3$$

Oxidul feric format se separă de soluție și se trimite din nou în procesul de fabricație. Soluția de hidroxid de sodiu, obținută la extragerea cu apă a topiturii, care conține 360—380 g $NaOH$/l, trece la evaporare, apoi se livrează consumatorilor sub formă lichidă, sau se supune topirii, pentru obținerea hidroxidului de sodiu solid.

Procesul tehnologic de fabricare a hidroxidului de sodiu prin procedeul cu ferit constă din următoarele operații principale:

1. Pregătirea șarjei (amestecarea sodei și a oxidului feric).
2. Calcinarea șarjei, pentru obținerea feritului de sodiu.
3. Descompunerea feritului de sodiu cu apă caldă, cu formarea de soluție de hidroxid de sodiu și cu recuperarea concomitentă a oxidului feric.

In fig. 245 este reprezentată schema de fabricare a hidroxidului de sodiu prin procedeul cu ferit de sodiu.

Soda calcinată se trimite din siloz, cu ajutorul transportorului elicoidal, în amestecătorul *1*, unde, în același timp, cu un elevator, se încarcă, din vagonete, oxidul feric (pentru 1 parte, în greutate, de sodă, circa 3 părți, în greutate, de oxid feric). Masa de materiale, bine amestecată, se introduce în cuptorul rotativ *2*, unde, la temperatură înaltă, are loc descompunerea sodei și formarea feritului de sodiu.

Bioxidul de carbon format în urma descompunerii sodei, împreună cu pulberea de sodă antrenată mecanic, conținînd ca impuritate oxid feric, intră în camerele de desprăfuire *3*, unde pulberea se depune. Din camere, pulberea se întoarce în amestecătorul *1*, de unde, după amestecare cu soda și cu oxidul feric, se îndreaptă din nou în cuptorul rotativ *2*. Feritul de sodiu incandescent, evacuat din cuptor, se încarcă, pentru stingere, în cuva elevatorului, în care se introduce apa de spălare, care conține o cantitate mică de sodă și de hidroxid de sodiu. Venind în contact cu apa de spălare, feritul incandescent se stinge. Vaporii de apă care se degajă se evacuează în atmosferă.

Feritul stins este ridicat, cu ajutorul elevatorului, pe platforma superioară, de unde, cu ajutorul vagonetelor (sau a transportorului cu bandă), se descarcă, pentru dizolvare,

în instalația de aparate *4*, montată vertical. De obicei, fiecare instalație este alcătuită din 11 aparate de dizolvare. Procesul de dizolvare a feritului de sodiu se realizează după principiul contracurentului; în aparatul încărcat cu o masă proaspătă de ferit de sodiu intră soluția concentrată din aparatul vecin, și, din contra, în aparatul cu ferit aproape epuizat se introduce apă curată. Soluția care este evacuată din ultimul aparat (încărcat cu ferit stins proaspăt) conține circa 360—380 g NaOH/l. Această soluție trece apoi, în rezervoarele cilindrice *5*, pentru limpezire. Oxidul feric spălat se întoarce din aparatul *4* în amestecătorul *1*, pentru reutilizare.

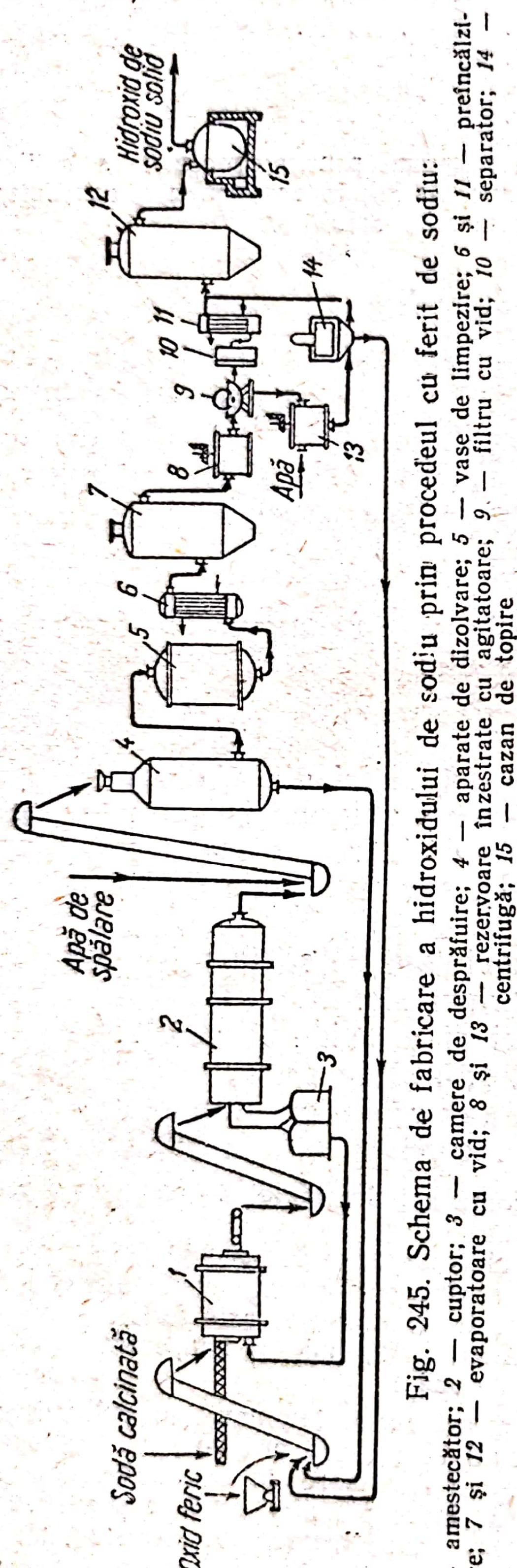


Fig. 245. Schema de fabricare a hidroxidului de sodiu prin procedeul cu ferit de sodiu:
1 — amestecător; *2* — cuptor; *3* — camere de desprăfuire; *4* — aparate de dizolvare; *5* — vase de limpezire; *6* și *11* — preîncălzitoare; *7* și *12* — evaporatoare cu vid; *8* și *13* — rezervoare înzestrate cu agitatoare; *9* — filtru cu vid; *10* — separator; *14* — centrifugă; *15* — cazan de topire

Soluția curățită de impuritățile mecanice (sodă și oxid feric) trece, prin preîncălzitorul *6*, în evaporatoarele cu vid *7* și apoi în rezervorul *8*. În timpul procesului de concentrare se separă impuritățile, în special soda, care se filtrează pe filtrul cu vid *9*, iar soluția trece, prin separatorul *10* și prin preîncălzitorul *11*, în evaporatoarele cu vid *12*. Pentru separarea hidroxidului de sodiu din precipitat, acesta se amestecă, în rezervorul *13*, cu o cantitate mică de apă, în care se dizolvă numai hidroxidul de sodiu. Cristalele de sodă se separă de soluția de hidroxid de sodiu în centrifuga *14*, apoi soluția se trece, de asemenea, la concentrare. Soda din centrifugă intră în amestecătorul *1*, pentru amestecare cu oxid feric. Deshidratarea finală a soluției de hidroxid de sodiu pînă la NaOH 92—94% se realizează în cazanele de topire *15*, încălzite cu gazele calde de ardere.

La acest procedeu, consumurile specifice pentru 1 t de sodă caustică finită corespunzătoare standardului sovietic (92%) sînt următoarele:

Sodă calcinată (95%), t	1,4
Oxid feric, kg	30—40
Energie electrică, kWh	circa 70
Combustibil (7 000 kcal), t	0,35—0,40

Concentrarea soluțiilor de hidroxid de sodiu

Soluțiile apoase diluate de hidroxid de sodiu, obținute pe cale chimică din sodă calcinată sau prin electroliza clorurii de sodiu (v. cap. XVIII) nu pot găsi întrebuințare directă, din care cauză se supun concentrării, prin evaporare, într-o aparatură specială. Îndepărtarea apei din soluții se împarte în operațiile de evaporare și de topire.

În aparatele de evaporare în vid, cu efect multiplu, prin încălzirea cu abur indirect a soluției diluate de hidroxid de sodiu, conținutul soluției în NaOH se poate ridica pînă la 45%. Întrebuințarea în acest scop a aparatelor de evaporare cu efect multiplu dă o economie considerabilă de combustibil. Evaporarea finală a soluțiilor concentrate

de hidroxid de sodiu, pînă la stare anhidră, și obținerea produsului tehnic, se realizează în cazane de topire, din fontă (cu adaus de nichel), încălzite cu foc direct, sau în aparate de evaporare în vid, de construcție specială, încălzite cu abur supraîncălzit, cu presiune înaltă.

În cele ce urmează se descrie schema de concentrare a soluțiilor obținute prin electroliză. Schema de evaporare a soluțiilor de hidroxid de sodiu obținute prin procedee chimice, din sodă calcinată, este în principiu aceeași.

Concentrarea soluției obținute prin electroliză. Soluția obținută prin electroliză, prin metoda cu diafragmă, conține 100—130 g NaOH/l, 175—200 g clorură de sodiu nedescompusă/l, 3—7 g sodă/l și pînă la 0,7 g clorați și perclorați/l.

O dată cu ridicarea temperaturii și cu concentrarea soluției, solubilitatea clorurii de sodiu în soluția de hidroxid de sodiu scade; ca rezultat, clorura de sodiu se separă sub formă de precipitat solid, care se filtrează. Clorura de sodiu filtrată (sare de recirculație) se utilizează din nou la electroliză, iar soluția de hidroxid de sodiu se supune, în continuare, deshidratării. Pentru concentrarea soluțiilor obținute prin electroliză se întrebuințează de obicei evaporatoare alcătuite din trei corpuri (cu triplu efect), combinate cu un evaporator înzestrat cu o cameră de încălzire orizontală, montată în afara aparatului. Conținutul în NaOH, după evaporarea în evaporatorul cu triplu efect, ajunge 27—30%, iar după evaporatorul cu vid, cu cameră separată de încălzire pînă la 50%. Aceste instalații funcționează cu circulația naturală a soluțiilor în evaporatoare. În ultimul timp se utilizează instalații de evaporare mai eficace, cu circulție forțată a soluțiilor, realizată cu ajutorul pompelor centrifuge.

Schema tehnologică a evaporării în evaporatoare cu triplu efect și în evaporator cu vid, cu cameră separată de încălzire, este reprezentată în fig. 246. Soluția obținută prin electroliză este introdusă, prin schimbătoarele de căldură *1* și *2*, în corpul *I* al evaporatorului. În schimbătorul de căldură *1*, soluția se încălzește cu condensatul evacuat din camerele de încălzire ale corpurilor *I*, *II* și *III*, iar în schimbătorul de căldură *2* — cu aburul format în corpul *I* (în figură nu se arată).

În spațiul intertubular al camerei de încălzire a corpului *I* se introduce abur cu presiunea de 4,5 ata *). Temperatura în corpul *I* se menține în limitele 135 ... 145 °C. Pe măsura concentrării soluției, se separă clorura de sodiu, care se trimite, cu ajutorul transportorului elicoidal, în centrifuga *3* **); filtratul, care conține circa 15% NaOH, se trece, pentru concentrarea, în continuare, în corpul *II*, încălzit cu aburul format în corpul *I* (1,7—2 ata). Temperatura în corpul *II* se menține în limitele 110 ... 120 °C. Soluția concentrată din corpul *II*, conținînd circa 20% NaOH, după separarea prealabilă a sării solide în centrifuga *3* (la fel ca după corpul *I*), trece în corpul *III*, încălzit cu aburul format în corpul *II* (0,5—0,7 ata).

Concentrarea soluțiilor în corpul *III* se face în vid, la temperatura de circa 75 °C. Vaporii de apă care rezultă la fierberea soluției în corpul *III*,

*) Este mai rentabil să se lucreze cu abur de încălzire cu presiune înaltă (12 ata), supraîncălzit la 300 °C; consumul de abur pentru 1 kg de apă evaporată scade cu circa 30—40%.

**) În unele instalații vechi de evaporare, pentru separarea clorurii de sodiu, în locul centrifugilor se mai întrebuințează filtre periodice, cu capacitate de producție mai mică.

se condensează în condensatorul barometric *4*. Amestecul de condensat și de apă de răcire trece în vasul barometric *5*. Clorura de sodiu, cristalizată după concentrarea soluției în corpul *III*, se separă cu ajutorul centrifugii *3*, iar filtratul conținînd circa 27% NaOH (leșii medii), trece în rezervoarele colectoare *9*, din care se trimite periodic în evaporatorul *IV*

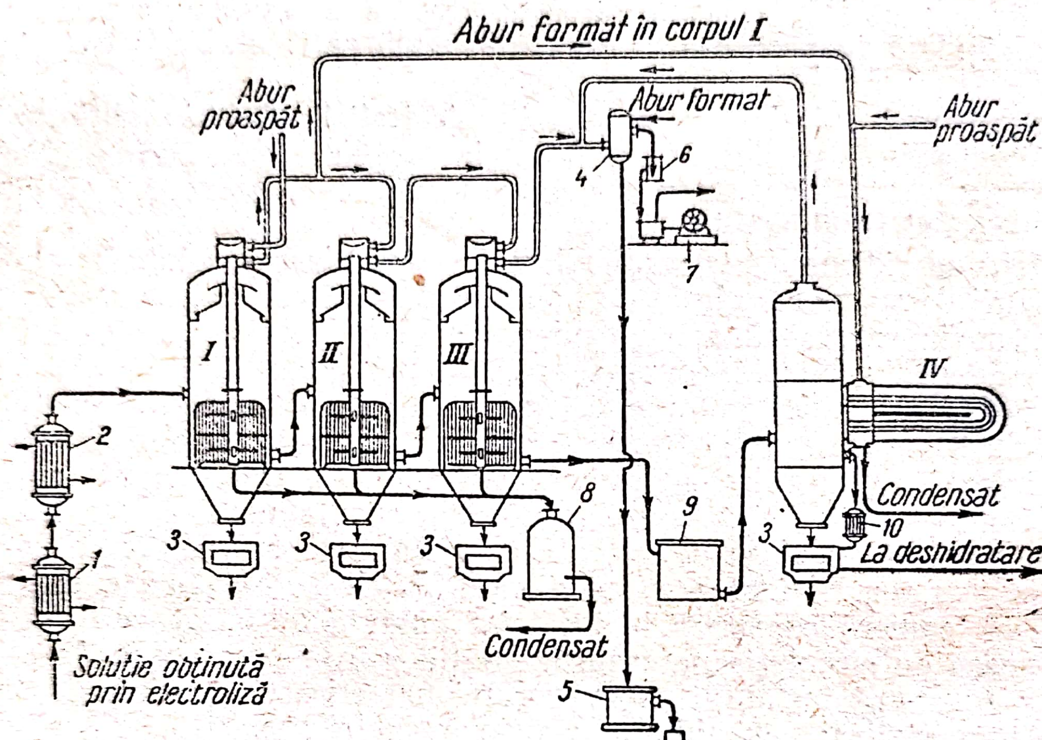


Fig. 246. Schema concentrării cu ajutorul unui evaporator cu trei corpuri și a unui evaporator cu vid, cu cameră de încălzire separată:
I, II și *III* — evaporatoare; *IV* — evaporator cu cameră separată de încălzire, orizontală; *1* și *2* — schimbătoare de căldură; *3* — centrifugi, *4* — condensator barometric; *5* — vas barometric; *6* — separator de picături; *7* — pompă de vid; *8* — rezervor de condensat; *9* — rezervor colector; *10* — răcitor de soluție

cu camera orizontală, separată, de încălzire, pentru concentrare ulterioară. Aparatul *IV* se încălzește cu abur viu sau cu aburul format în corpul *I*. Vaporii de apă formați în evaporatorul cu vid trec, de asemenea, în condensatorul barometric *4*, iar condensatul se scurge în vasul barometric *5*.

Gazele din condensatorul barometric se aspiră cu ajutorul pompei de vid *7*; pentru separarea picăturilor de soluție, gazele trec, în prealabil, prin separatorul de picături *6*. Condensatul din camerele de încălzire ale tuturor evaporatoarelor, trecînd în prealabil prin oalele de condensare, încălzește soluția în schimbătorul de căldură *1* (în figură nu se arată), apoi trece în rezervorul de condensat *8*.

Soluția concentrată, obținută după concentrarea în *evaporatorul cu vid IV*, se eliberează, în centrifugă, de aproape toată clorura de sodiu pe care o conține. O parte foarte mică de clorură de sodiu, care rămîne în soluția concentrată, depășește cantitatea admisă de standardul sovietic; de aceea, pentru îndepărtarea ei, soluția caldă se răcește în răcitorul *10*. Clorura de sodiu care cristalizează se separă în centrifuga *3*, iar soluția concentrată, cu un conținut de 50% NaOH, se trece la deshidratarea finală, pentru obținerea hidroxidului de sodiu solid, sau se introduce, în stare lichidă, în cisterne de cale ferată.

Instalații de evaporare cu circulația forțată a soluțiilor. La mecanizarea completă a proceselor legate de separarea sării din soluție, circulația forțată a soluțiilor în instalațiile de evaporare în vid reduce depunerile de clorură de sodiu solidă pe suprafața țevilor de încălzire, fapt care asigură un coeficient mai mare de transmitere a căldurii. În aparatele de acest tip, coeficientul de transmitere a căldurii este de cîteva ori mai mare decît în aparatele fără circulație. Datorită acestui fapt, la dimensiuni aproape egale ale aparatului, poate fi obținută o capacitate de producție mai mare, întrebuințînd abur cu o presiune mai scăzută. Consumul de energie în instalațiile de evaporare în vid, cu circulația forțată a soluțiilor, este mai mare decît în instalațiile de evaporare obișnuită, deoarece fiecare aparat este înzestrat cu o pompă centrifugă (care consumă 25—30 kWh pentru 1 t de produs finit). În prima fază a evaporării se întrebuințează în special evaporatoare cu vid, de tip obișnuit. Pentru a doua fază a evaporării, cînd volumul soluțiilor scade foarte mult, se întrebuințează frecvent evaporatoare cu circulație forțată.

Topirea hidroxidului de sodiu

Transportarea la distanțe mari a soluției 50% de hidroxid de sodiu, obținută după concentrare, nu este rațională din punct de vedere economic. Pentru a reduce cantitatea de apă transportată o dată cu hidroxidul, în unele fabrici soluția se concentrează pînă la 70—72% NaOH. Această concentrare se realizează în aparate speciale cu un singur corp, încălzite cu abur cu presiunea de 6—9 ata. În cazul transportului soluției de hidroxid de sodiu de această concentrație, cantitatea de material transportat depășește foarte puțin cantitatea corespunzătoare de hidroxid de sodiu solid standard. Pentru transportarea soluției de hidroxid de sodiu cu concentrația de 70—72% se întrebuințează cisterne speciale de cale ferată, înzestrate cu serpentine cu abur, pentru trecerea în stare lichidă a soluției de hidroxid de sodiu, în cazul solidificării ei la temperaturi joase.

Topirea hidroxidului de sodiu obținut pe cale chimică (din sodă calcinată), în afară de deshidratare, mai are ca scop și eliberarea lui de impurități. Sînt ramuri industriale, de exemplu a coloranților pe bază de anilină etc., care consumă hidroxid de sodiu solid.

Există două procedee principale de topire a hidroxidului de sodiu:

1. Topirea la presiunea atmosferică, într-un cazan de fontă deschis, încălzit la exterior cu flacără directă (topire periodică) sau într-o baterie alcătuită din 7—9 cazane de acest tip (topire continuă).

2. Topirea în vid, în cazane cu transmiterea căldurii de la apa supraîncălzită, care se găsește la presiune înaltă.

Leșia de 50%, care se supune topirii, în majoritatea cazurilor se concentrează, în prealabil, într-un evaporator separat, cu vid, pînă la un conținut de 70—72% NaOH. Conținutul în clorură de sodiu al leșiei ce urmează a fi concentrată nu trebuie să depășească 30 g/l, deoarece, în caz contrar, se obține un produs necorespunzător standardului sovietic.

Pentru obținerea hidroxidului de sodiu chimic pur se întrebuințează o soluție concentrată (pînă la 700 g NaOH/l), obținută prin electroliza clorurii de sodiu în celule cu catod de mercur. Deshidratarea finală se realizează în cazane de topire din nichel pur, încălzite cu curent electric. Produsul finit se obține sub formă de solzi.

Topirea în cazane deschise. Cel mai răspîndit este procedeul de topire la presiunea atmosferică, realizat la temperatura 500 . . . 550 °C în cazane de fontă (cu adaos de 0,3—0,5% nichel) (fig. 247), încălzite direct, cu gaze calde de ardere. Capacitatea de producție a unui cazan de topire este de 15 t (și chiar mai mult) de hidroxid de sodiu anhidru, într-o singură operație (3, 5—4 zile).

Procesul continuu de topire a hidroxidului de sodiu se realizează într-o baterie alcătuită din șapte-nouă cazane de topire, legate în serie. Leșia și gazele calde de ardere circulă în contracurent. Primul cazan de topire, în care intră leșie concentrată, este încălzit cu gaze cu temperatura cea mai scăzută, iar ultimul cazan, din care se scurge hidroxid de sodiu topit, este încălzit cu gazele cele mai calde. Topitura evacuată din baterie conține NaOH 97—98% și o cantitate mică de impurități, constînd din clorură de sodiu, fier etc. Uneori, în cazanul de topire se introduce puțin azotat de sodiu, pentru limpezirea produsului.

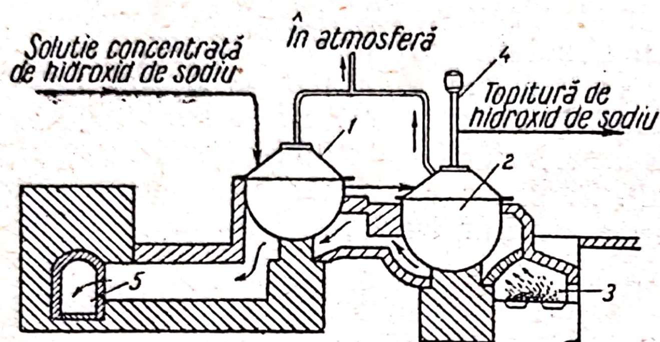


Fig. 247. Schema topirii hidroxidului de sodiu în cazane deschise:

1 — cazan preîncălzitor; 2 — cazan de topire; 3 — focar; 4 — pompă verticală de imersiune; 5 — canale de fum

După limpezirea topiturii, încălzirea se întrerupe (12 h) în scopul depunerii impurităților, temperatura scăzînd, treptat, la 350 . . . 370 °C. Cu ajutorul pompei verticale de imersiune, hidroxidul de sodiu topit se introduce, prin jgheab, în butoaie de oțel cu capacitate de 180—200 kg. După răcire, butoaiele se închid.

Hidroxidul de sodiu topit, aflat în butoaie, se întărește, formînd un bloc compact. Pentru consumatorii care întrebuințează hidroxid de sodiu în cantități mici, se fabrică hidroxid de sodiu în bucăți și în solzi; acesta se poate lua din butoi în porțiuni mici.

Pentru obținerea hidroxidului de sodiu în bucăți, topitura se toarnă în forme puțin adînci, din care se scoate și se sparge în bucăți, sau se toarnă în forme speciale. Hidroxidul de sodiu în formă de solzi se obține prin scurgerea produsului topit pe suprafața unui cilindru rotativ, răcit în interior cu apă. Produsul întărit se răzuiește de pe suprafața cilindrului cu ajutorul unui cuțit.

Pierderile în timpul topirii sînt de 2—3%.

Topirea în vid. Topirea în vid (pînă la 600 mm col. Hg) se face la o temperatură mai joasă decît topirea în cazane deschise (320 . . . 330 °C, în loc de 500 . . . 550 °C la presiunea atmosferică); procesul de topire se accelerează. Cazanul se încălzește cu apă supraîncălzită (circa 350 °C) care circulă prin țevile serpentinei amenajate în pereții de fontă ai cazanului de topire. Consumul de combustibil este mai mic decît la topirea în cazane deschise (circa 200 kg la 1 t de hidroxid de sodiu). Consumul de energie electrică și de apă este puțin mai mare.

Dezavantajul pe care îl prezintă topirea în vid constă în faptul că în produs rămîn toate impuritățile conținute în leșie; afară de aceasta, nu se poate îndepărta toată apa din hidroxidul de sodiu (conținutul în apă atinge 3%). Deservirea aparaturii la topirea în vid este, de asemenea, mai complicată decît la topirea în cazane deschise. Aceste dezavantaje explică, în mare măsură, răspîndirea relativ mică a topirii hidroxidului de sodiu în vid.

Calitățile de hidroxid de sodiu. Conform GOST 2263—43, hidroxidul de sodiu lichid trebuie să îndeplinească următoarele condiții *):

	Obținut prin electroliză	Obținut pe cale chimică
NaOH	min 610 g/l (42%)	min 610 g/l (42%)
Na_2CO_3	max 2%	max 4%
NaCl	max 4%	max 2%
Fe_2O_3	max 0,2%	max 0,2%

Hidroxidul de sodiu solid se fabrică în două calități — A și B. Calitatea A conține minimum 95% NaOH, maximum 3% Na_2CO_3 (cu excepția celui produs pentru industria acumulatoarelor, al cărui conținut în Na_2CO_3 trebuie să fie de maximum 2,5%) și NaCl — maximum 1,5%. Calitatea B conține minimum 92% NaOH, maximum 3% Na_2CO_3 și maximum 3,75% NaCl. Culoarea este albă; pentru calitatea A se admite o nuanță albăstruie, iar pentru calitatea B — nuanțe colorate.

BIBLIOGRAFIE

1. *B. A. Sass-Tisovski,* Fabricarea sodei, nr. 1, Soda calcinată, 1932.
2. *V. N. Iung,* Bazele tehnologiei liantilor, Promstroizdat, 1951.
3. *I. R. Goldștein,* Fabricarea sodei calcinate, Goshimizdat, 1934.
4. *I. Socolov,* Fabricarea sodei caustice prin procedeul lui Levig și prin procedeul cu var, ONTI, 1936.
5. Fabricarea sodei calcinate. Sub redacția generală a ing. *I. R. Goldștein,* Goshimizdat, 1940.
6. Lucrările NIUIF, nr. 144. Culegere de lucrări executate sub conducerea prof. A. P. Belopolski, sub redacția prof. S. I. Volfkovici, Goshimizdat, 1940.
7. *Te Pan-Go,* Fabricarea sodei, traducerea sub redacția lui *M. I. Rabinovici* și *A. M. Lastovțev,* Goshimizdat, 1948.
8. *I. I. Gessen,* Note în legătură cu istoria fabricării sodei, Goshimizdat, 1951.

*) Datele sînt calculate pentru un produs de 92%.

PARTEA A CINCEA

INDUSTRIILE ELECTROCHIMICE

CAPITOLUL XVIII

ELECTROLIZA SOLUȚIILOR APOASE

Se numesc procese electrochimice acele procese chimice care au loc sub acțiunea *curentului electric continuu* (spre deosebire de procesele electrotermice, care se produc la temperaturi înalte, realizate prin transformarea energiei curentului electric alternativ, în energie termică). În unele industrii electrochimice, de exemplu la electroliza substanțelor topite (săruri, oxizi, alcalii) cu scopul de a obține metale alcaline, alcalino-pămîntoase, aluminiu, și aliajele lor, o parte din energia electrică se consumă pentru încălzirea electrolitului.

Un rol important în dezvoltarea electrochimiei îi revine lui M. Faraday, care a formulat legile fundamentale ale electrolizei, pe baza cărora s-a dezvoltat electrochimia tehnică.

Inainte de anul 1890, energia electrică avea o utilizare foarte limitată în industria chimică, cu toate că primele cercetări de laborator în domeniul electrochimiei și al electrotermiei datează încă de la începutul secolului al XIX-lea. Dezvoltarea largă a electrochimiei industriale a început abia din anul 1870, după inventarea dinamului.

Folosirea cu succes a energiei electrice în industria chimică și în metalurgie se datorește foarte mult lucrărilor savanților și inginerilor ruși. Unul dintre primii electrochimiști a fost academicianul rus V. V. Petrov (1762—1834). În anul 1802, el a construit cea mai puternică baterie galvanică din lume pentru timpul acela, compusă din 2 100 elemente de cupru și de zinc, întrebuințînd-o pentru electroliza apei, a oxizilor de mercur și a altor substanțe. În Rusia, în anul 1805, F. Grothus a elaborat prima teorie a conductibilității electrice a electroliților, iar în anul 1819 el a emis, pentru prima dată, ideea disocierii electrolitice, dezvoltată apoi, mai amănunțit, de Arrhenius. În anul 1807, profesorul F. F. Reiss de la Universitatea din Moscova a descoperit fenomenele electroosmozei și electroforezei.

Academicianul B. S. Iacobi a descoperit, în anul 1837, galvanoplastia. În anul 1847, descoperirea lui Iacobi a căpătat prima aplicare industrială în Rusia, pentru rafinarea cuprului. În străinătate, acest proces a început să fie aplicat abia în 1865. Împreună cu prof. E. H. Lenz de la universitatea din Petersburg, care a descoperit legea echivalenței energiei electrice și termice (1842), lege deosebit de importantă pentru electrochimia aplicată, B. S. Iacobi a efectuat lucrări de construcție a mașinilor electrice care au constituit prototipul electromțoarelor și generatoarelor moderne.

În anul 1844, P. R. Bagration (nepotul eroului din războiul național din anul 1812) a propus, pentru prima dată în lume, tipul de element

uscat care a căpătat actualmente o largă aplicare. El a executat pentru prima dată electroliza soluţiilor cianurate de aur, cu separarea metalului liber.

În anul 1867, locotenentul E. G. Fedorovski a inventat un procedeu pentru obţinerea pe cale electrolitică a ţevilor trase, iar în anul 1899 E. I. Klein a elaborat la Petersburg galvanoplastia fierului, care a fost folosită în întreprinderea pentru fabricarea hîrtiei necesară actelor de stat.

În anul 1887, P. N. Iablocikov a construit un element galvanic cu electrod negativ de sodiu, care avea o forţă electromotrice de 2,5 V.

Introducerea electrochimiei în industria chimică se poate considera că a avut loc în anul 1879, cînd inginerii ruşi Vasciuk şi Gluhov au obţinut un brevet pentru prima celulă industrială electrolitică de obţinere a clorului. În anul 1888, D. A. Lucinov a proiectat şi construit prima instalaţie din lume pentru electroliza apei la presiune.

Cu toate realizările foarte importante ale savanţilor ruşi în domeniul electrochimiei, munca lor nu a fost apreciată suficient de guvernanţii Rusiei ţariste; majoritatea invenţiilor ruseşti au fost utilizate în străinătate.

Dezvoltarea pe scară largă a industriilor electrochimice este legată de existenţa unor surse importante de energie electrică ieftină. Rusia ţaristă ocupa în anul 1913 unul din ultimele locuri din lume, în ceea ce priveşte producerea energiei electrice.

De aceea, cu toate că Rusia a fost patria multor descoperiri importante în domeniul electrochimiei, industria ei electrochimică a fost extrem de slab dezvoltată.

Dezvoltarea puternică a industriilor electrochimice a început în U.R.S.S. abia după Revoluţia Socialistă din Octombrie, cînd, la propunerea lui V. I. Lenin şi a lui I. V. Stalin, s-a pornit la electrificarea vastă şi planificată a Uniunii Sovietice. Creşterea deosebit de mare a utilizării energiei electrice în industria chimică s-a produs în decursul planurilor cincinale staliniste. Actualmente, utilizarea crescîndă a energiei electrice în industria chimică şi în metalurgie continuă; creşte continuu fabricarea pe cale electrochimică a clorului şi a alcaliilor, a peroxizilor, a multor metale, a aliajelor lor şi a altor produse.

O dată cu realizările tehnologiei fabricaţiilor electrochimice, în U.R.S.S. s-au obţinut succese importante şi în domeniul electrochimiei teoretice (şcolile lui V. A. Kistiakovski, P. P. Fedotiev, N. A. Izgarîşev, A. N. Frumkin etc.).

Dezvoltarea modernă a industriei electrochimice este caracterizată nu numai prin creşterea forţelor de producţie, prin crearea de noi produse, ci şi prin creşterea coeficientului de utilizare a energiei, prin folosirea complexă a materiei prime şi a energiei, prin automatizarea şi controlul proceselor tehnologice etc.

Construirea giganticelor centrale hidroelectrice pe Nipru, Volga, în Siberia şi în Asia centrală, a permis intensificarea considerabilă a puterii industriei electrochimice din U.R.S.S., construirea şi darea în exploatare a noi fabrici de produse chimice, cum şi perfecţionarea şi ieftenirea produselor existente.

La crearea şi dezvoltarea industriei electrochimice din U.R.S.S. au participat în mod creator savanţii şi inginerii sovietici. Lucrările clasice ale unuia din fondatorii şcolii sovietice de electrochimie, profesorul P. P. Fedotiev, se bucură de o vastă popularitate. De naşterea şi dezvoltarea industriei

sovietice a aluminiului și a magneziului este legat numele lui P. P. Fedotiev, V. P. Ilinski, P. A. Antipin etc. Pe baza realizărilor savanților și inginerilor sovietici s-au construit și dat în exploatare imense fabrici de electroliză a cuprului și a zincului, s-a organizat obținerea electrolitică a nichelului, a cobaltului, a metalelor prețioase din grupa platinei etc.

Electrochimiștii sovietici au introdus în fabricație procedeele electrochimice de obținere a manganului pur, de rafinare electrolitică a plumbului, de obținere a pulberilor metalice („metaloceramica"), de cromare electrolitică, de obținere a metalelor extrapure. S-au realizat pe scară largă construcții originale de băi pentru electroliza apei la presiune, s-a organizat fabricarea acumulatoarelor alcaline etc.

Industriile electrochimice s-au dezvoltat în ultimele decenii, devenind o ramură puternică a industriei, care are o mare importanță pentru economia națională. Aplicarea electrochimiei permite să se obțină, pe o cale relativ simplă și ieftină, cantități mari de produse importante, cum sînt clorul, hidroxizii alcalini, hidrogenul, oxigenul, peroxizii, oxiclorurile etc. Prin electroliza substanțelor topite (în special a sărurilor) se obțin mari cantități de aluminiu, de magneziu, de sodiu și de alte metale. Datorită metodelor electrochimice, s-a reușit să se realizeze pe scară industrială obținerea unor metale ca beriliul, ceriul, antimoniul, litiul. Electrochimia are importanță foarte mare la obținerea metalelor pure, de exemplu cuprul, zincul, nichelul, argintul, aurul. Aceste metale pot fi obținute, pe cale electrochimică, nu numai din materia primă naturală și din substanțe intermediare, ci și din deșeuri de fabricație (metale neferoase vechi, soluții de decapare etc.). Procedeele electrochimice se folosesc cu succes în unele procese de sinteză organică, de exemplu la prepararea azobenzenului, a benzidinei, a iodoformului etc.

În unele fabricații, procedeele electrochimice au permis simplificarea considerabilă a aparaturii, obținerea de produse finite mai pure, reducerea prețului de cost și simplificarea conducerii procesului tehnologic.

Procedeele electrochimice au căpătat cea mai mare răspîndire în metalurgia neferoasă și a metalelor rare și în fabricația unor serii de alte substanțe minerale. Actualmente, au căpătat o mare importanță procedeele electrochimice de protecție împotriva coroziunii a metalelor și a aliajelor lor, prin acoperirea lor, pe cale galvanică, cu un strat subțire dintr-un alt metal rezistent (cromarea, nichelarea, acoperirea cu cupru, argintarea, aurirea, zincarea, acoperirea cu cadmiu, cu plumb, cositorirea etc.). Datorită utilizării acestor metode de protecție, s-a reușit să se economisească în fiecare an mii de tone de metale neferoase, valoroase, și, în același timp, să se prelungească durata de serviciu a fabricatelor metalice.

1. NOȚIUNI FUNDAMENTALE DESPRE ELECTROLIZĂ

Electrochimia studiază legătura dintre energia chimică și cea electrică și transformările lor reciproce. Reacțiile chimice pot servi ca sursă de energie electrică, de exemplu în sistemele numite *elemente galvanice*. Pe de altă parte, energia electrică obținută de la o sursă străină, sub formă de curent electric continuu, și introdusă într-un sistem chimic cu ajutorul unor electrozi, provoacă *electroliza*, adică descompunerea electrolitului, însoțită de separarea produselor de descărcare a ionilor pe electrozi.

Electroliți. Se deosebesc două feluri de conductori ai curentului electric: 1) metalici (conductori din clasa întîi) și 2) electroliți (conductori din clasa a doua).

Dintre conductorii din clasa întîi fac parte metalele, aliajele metalice și un mic număr de alte substanțe, de exemplu, grafitul și cărbunele. Conductorii din clasa a doua sînt sărurile, acizii și bazele, dizolvate sau topite. La trecerea curentului electric, conductorii din clasa întîi rămîn nemodificați din punct de vedere chimic, iar cei din clasa a doua suferă transformări chimice. Rezistența conductorilor din clasa întîi (cu excepția cărbunelui și a grafitului) se mărește la ridicarea temperaturii; la cei din clasa a doua, dimpotrivă, ea se reduce.

La trecerea curentului electric continuu prin electroliți se produce o mișcare a ionilor de electrolit spre electrozi (cei pozitivi spre catod, cei negativi spre anod), pe care ionii se pot descărca. Ionii metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase și ai altor metale, nu se descarcă în soluții pe un catod solid, deoarece potențialul lor de descărcare depășește cu mult potențialul de descărcare al ionilor H^+. De exemplu, la electroliza unei soluții apoase de clorură de sodiu, la anod se separă clorul și la catod hidrogenul, iar în soluție — în jurul catodului — se formează hidroxid de sodiu. La tensiuni obișnuite, ioni ca SO_4^{--}, NO_3^- etc. nu se descarcă la anod; se descarcă, însă, ionii OH^-, al căror potențial de descărcare este mult mai mic.

La electroliza sărurilor topite anhidre, se separă numai metalele, la catod.

La electroliza soluțiilor de acizi se separă numai hidrogenul, la catod. La electroliza soluțiilor de alcalii, la anod se descarcă ionii hidroxil, care în acest caz se scindează în apă și în oxigen, care se degajă sub formă gazoasă.

Legile electrolizei. Din punct de vedere cantitativ, fenomenele electrolizei se supun celor două legi ale lui Faraday. Conform primei legi a lui Faraday, *cantitatea de substanțe care se separă la electrozi este direct proporțională cu cantitatea de electricitate care trece prin electrolit. Conform celei de-a doua legi, la trecerea uneia și aceleiași cantități de electricitate prin diferiți electroliți, cantitățile de substanțe care se separă la electrozi sînt proporționale cu echivalenții chimici ai substanțelor respective.* S-a stabilit că pentru separarea a 1 echivalent-gram din oricare substanță trebuie cheltuită aceeași cantitate de electricitate și anume 96 500 coulombi (numărul lui Faraday sau *1 faraday*).

Aceste două legi pot fi formulate împreună în modul următor: Cantitatea de electricitate (Q) trecută printr-un electrolit este proporțională cu numărul (N) de echivalenți-gram de substanță care se separă:

$$Q = F \cdot N$$

în care F este numărul lui Faraday (96 500 coulombi, sau 26,8 Ah).

Dacă prin electroliza unui compus oarecare s-a separat o cantitate de substanță cu greutatea A, atunci

$$Q = F \cdot \frac{A}{E}$$

în care:

E este echivalentul chimic al substanței respective;

F — numărul lui Faraday.

Cantitatea de substanță care se separă atunci cînd prin electrolit se trece 1 Ah se numește *echivalentul electrochimic al substanței.*

Conform celei de-a doua legi a lui Faraday, la electroliza unei soluții apoase de clorură de sodiu, 1 Ah trebuie să separe la anod 1,323 g de Cl_2,

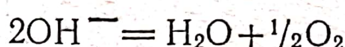
iar la catod 1,4926 g de NaOH şi 0,0376 g de H_2. Aceste cantităţi de substanţe au fost calculate astfel:

Pentru clor $$\frac{35,46}{26,8}=1,323$$

Pentru hidroxid de sodiu $$\frac{40,0}{26,8}=1,4926$$

Pentru hidrogen $$\frac{1,008}{26,8}=0,0376$$

Practic însă, la electroliza unei soluţii de NaCl, 1 Ah nu separă 1,323 g clor, cum rezultă din a doua lege a lui Faraday, ci mai puţin; de asemenea, hidroxidul de sodiu şi hidrogenul se separă în cantităţi mai mici. Aceasta se explică prin aceea că o parte din energia electrică se consumă pentru procese electrochimice secundare. Astfel, la anod, o dată cu descărcarea ionilor Cl^- poate avea loc, parţial, şi descărcarea ionilor OH^-, cu degajare de oxigen, conform ecuaţiei



$$2OH^- = H_2O + {}^1/_2O_2$$

Clorul, care se degajă la anod, poate intra în reacţie cu substanţele care înconjoară anodul. Alcaliile care se formează la catod, difuzînd spre anod, se vor pierde în parte, intrînd în reacţii secundare. Din aceste cauze, cantitatea de substanţă care se formează la electroliză va fi, în majoritatea cazurilor, mai mică decît cea teoretică.

Tensiunea la electroliză

Desfăşurarea procesului de electroliză se caracterizează nu numai prin cantitatea de electricitate, ci şi prin tensiunea (potenţialul) curentului întrebuinţat la baia de electroliză. De exemplu, pentru descompunerea electrolitică a clorurii de zinc, curentul trebuie adus la o tensiune care este determinată de potenţialul de separare a clorului şi a zincului.

Forţa electromotrice minimă, care trebuie aplicată din exterior, pentru separarea pe electrozi insolubili a unor astfel de cantităţi de cationi şi de anioni, încît curentul electric să treacă în mod continuu prin soluţie, se numeşte *potenţialul de descompunere a electrolitului.*

Forţa electromotrice a unui element este egală cu diferenţa algebrică a salturilor de potenţial care există la limita electrod-soluţie. De aceea, potenţialul de descompunere a electrolitului este egal cu diferenţa algebrică a potenţialelor necesare pentru separarea anionului şi a cationului, cu condiţia să nu intervină polarizarea electrozilor şi supratensiunea.

Electroliza şi polarizaţia. Transformările energiei electrice în energie chimică, produse la electroliză şi la reacţiile chimice legate de ea, au loc pe suprafaţa electrozilor. Caracteristicile transformărilor chimice care au loc cu această ocazie depind de proprietăţile electrozilor utilizaţi. Aceştia pot fi împărţiţi în două grupe: solubili (cupru, argint, zinc, etc.) şi insolubili (cărbune, grafit, platină etc.).

La electroliza unei soluţii de $CuSO_4$ cu electrozi solubili, de exemplu de cupru, la începutul procesului este nevoie să se aplice din exterior o forţă electromotrice, pentru ca presiunea osmotică a soluţiei de $CuSO_4$ şi tensiunea de dizolvare a electrodului de cupru, dinainte de electroliză, să

se egalizeze. În timpul electrolizei, cuprul de la anod se va dizolva, iar la catod se va depune o cantitate egală de cupru.

Dacă în locul electrozilor de cupru, în soluția de $CuSO_4$ se introduc electrolizi de platină și, pentru începerea electrolizei, se aplică din exterior o forță electromotrice, atunci, la catod va începe să se separe cupru, iar la anod se va degaja oxigen. Ca urmare a degajării de oxigen, anodul se transformă într-un electrod de oxigen și, împreună cu electrodul de cupru, formează elementul $O_2|CuSO_4|Cu$, în care electrodul de oxigen este polul pozitiv, iar cuprul este polul negativ.

Forța electromotrice a acestui element, de sens opus forței electromotrice aplicată din exterior, se numește *forța electromotrice de polarizație*. De aceea, intensitatea curentului în timpul electrolizei va fi egală cu

$$I=\frac{E-e}{R+r}$$

în care:

E este forța electromotrice exterioară;
e — forța electromotrice de polarizație;
R — rezistența circuitului exterior;
r — rezistența electrolitului.

Polarizația electrozilor poate fi, relativ, mare; de exemplu, la electrozii de platină, în cazul electrolizei soluțiilor de hidroxid de sodiu, polarizația anodică este de 1,37 V, iar cea catodică — de 1,6 V.

Cauzele polarizației sînt următoarele: variația concentrației ionilor în soluție, în jurul electrozilor (polarizația de concentrație), existența supratensiunilor pentru descărcarea ionilor (în special ca urmare a supratensiunii gazoase) și pasivizarea anozilor.

Polarizația de concentrație se micșorează ca urmare a egalizării concentrației ionilor în soluție, prin difuziune. Totuși, cînd crește intensitatea curentului consumat, difuziunea asigură din ce în ce mai puțin egalizarea concentrației ionilor în soluție. De aceea, la mărirea intensității curentului, polarizația de concentrație crește. Polarizația de concentrație se poate micșora, fără a putea fi complet înlăturată, prin amestecarea energică a electrolitului și prin ridicarea temperaturii. In general, forța electromotrice a polarizației de concentrație nu este mare, însă, într-o serie de cazuri (de exemplu, la electroliza sărurilor complexe $Na[Ag(CN)_2]$ etc.) ea poate atinge 1 V.

Supratensiunea. Potențialul de descompunere a electrolitului depinde de materialul electrozilor. Pentru descompunerea unei soluții de acid sulfuric, între anodul de platină și catodul de plumb trebuie să fie o tensiune mai înaltă decît în cazul cînd atît anodul cît și catodul sînt din platină.

Diferența dintre potențialul real de separare a ionilor, la electroliză, și valoarea potențialului reversibil pentru starea de echilibru se numește *supratensiune* pe electrodul respectiv.

Practic, prin supratensiune se înțelege diferența dintre mărimea reală și cea teoretică a tensiunii.

In cazul descărcării ionilor metalelor, supratensiunea este mică; în cazul degajării de substanțe gazoase la electrod — oxigen, hidrogen și alte gaze — ea este mai mare. Supratensiunea gazelor nu este o mărime constantă și depinde de multe condiții: de densitatea de curent, de materialul electrodului, de caracterul suprafeței lui, de temperatura electrolitului și de durata electrolizei. La densități mici de curent, descărcarea ionilor H^+ numai pe platină platinată, se produce la potențiale apropiate de cel de echilibru. Pe alte materiale, însă, descărcarea ionilor H^+ are loc la potențiale mult mai negative. De exemplu, supratensiunea pentru separarea hidrogenului pe platină netedă este de —0,0063 V, pe nichel este de —0,087 V, iar pe mercur este de —0,860 V.

Supratensiunea se reduce prin scăderea densității de curent*), prin mărirea suprafeței electrozilor, prin folosirea unor electrozi cu suprafață mată și spongioasă, prin temperatura electrolitului (în acest caz crește și conductibilitatea electrolitului) și prin alte mijloace.

Scăderea supratensiunii electrozilor, datorită reducerii densității de curent, duce, în același timp, la micșorarea capacității de producție a electrolizorului. De aceea, pentru fiecare tip de electrolizor se determină densitatea optimă de curent, a cărei micșorare, indiferent de posibilitatea reducerii supratensiunii, devine neconvenabilă din punct de vedere economic.

Mărirea suprafeței electrodului se realizează prin folosirea unor electrozi cu suprafața ondulată, reticulară sau cu nervuri. Mărimea supratensiunii depinde în special de materialul din care sînt confecționați electrozii. Supratensiunea anodică este deosebit de mică pe oțel cu nichel, a cărui stabilitate în soluțiile alcaline este destul de mare. Acoperirea electrozilor cu un metal spongios (nichel etc.) favorizează, de asemenea, reducerea supratensiunii. De acești factori trebuie să se țină seamă la realizarea proceselor electrochimice în condițiile industriale.

Pasivizarea anodului. Pasivizarea metalului electrodului (anodului) este în legătură cu formarea pe suprafața lui a unei pelicule fine de oxid, în urma cărui fapt potențialul anodic se mărește simțitor. Fierul are tendința de pasivizare; zincul, practic, nu se pasivizează. De aceea, zincul se folosește pe scară largă la fabricarea anozilor elementelor galvanice. Pasivitatea metalelor crește cu mărirea densității de curent și scade cu ridicarea temperaturii.

Potențialul teoretic de descompunere a electrolitului. Potențialul teoretic de descompunere a electrolitului poate fi determinat din potențialele electrodice calculate cu următoarea ecuație a lui Nernst, în care concentrația este înlocuită prin activitate:

pentru cation

$$E_c = E_0 + \frac{RT}{n \cdot F} \ln a_1$$

pentru anion

$$E_a = E_0 - \frac{RT}{n \cdot F} \ln a_2$$

în care

E_0 este potențialul normal al electrodului;
n — valența metalului;
a_1 și a_2 — activitatea ionilor în soluție;
R — constanta gazelor, egală cu 8,31 J/grad;
T — temperatura absolută;
F — numărul lui Faraday, egal cu 96 500 coulombi.

Potențialele electrodice la 18 °C pot fi calculate cu ecuațiile:

$$E_c = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \ln a_1$$

$$E_a = E_0 - \frac{0{,}058}{n} \ln a_2$$

Aici, $\frac{RT}{F} \cdot 2{,}3 = 0{,}058$.

*) Densitatea de curent este egală cu intensitatea curentului, în amperi, raportată la unitatea de suprafață a anozilor (catozilor) exprimată în cm², în dm², sau în m².

Pentru zinc, de exemplu, într-o soluție normală de clorură de zinc, $E_c = -0,76$ V, iar pentru clor $E_a = +1,332$ V. Deci, tensiunea teoretică de descompunere a soluției normale de clorură de zinc va fi:

$$E = 1,332 - (-0,76) = 2,092 \text{ V}.$$

In afară de ecuațiile indicate mai sus, potențialul teoretic de descompunere

$$E = E_c + E_a$$

poate fi calculat cu ecuația Gibbs-Helmholtz:

$$E = \frac{Q}{n \cdot F \cdot 0,239} + T\frac{dE}{dT}$$

în care:

Q este efectul termic al reacției, în cal;
n — numărul de echivalenți-gram de substanță, pentru a cărei descompunere este necesară cantitatea de căldură Q;
F — numărul lui Faraday (96 500 coulombi)
T — temperatura absolută;
$\frac{dE}{dT}$ — coeficient de temperatură al forței electromotrice.

In cazul particular $\frac{dE}{dT} = 0$, cum și pentru calcule aproximative, se folosește formula simplificată:

$$E = \frac{4,19\,Q}{n \cdot F}$$

Seria electrochimică a tensiunilor. Dacă potențialele normale*), măsurate la 25 °C, se dispun în ordinea mărimilor lor algebrice crescînde, se obține așa-numita serie electrochimică a tensiunilor:

Reacția electrodică	Potențialul normal al electrodului, V
$K - e \rightarrow K^+$	−2,92
$Na - e \rightarrow Na^+$	−2,71
$Mg - 2e \rightarrow Mg^{++}$	−2,34
$Al - 3e \rightarrow Al^{+++}$	−1,67
$Zn - 2e \rightarrow Zn^{++}$	−0,76
$Fe - 2e \rightarrow Fe^{++}$	−0,44
$\frac{1}{2}H_2 - e \rightarrow H^+$	±0,00
$Cu^{++} + 2e \rightarrow Cu$	+0,34
$Hg_2^{++} + 2e \rightarrow 2Hg$	+0,798

Potențialul electrodului de hidrogen se ia, în mod convențional, egal cu zero, iar activitatea ionilor — egală cu unitatea.

Fiecare metal situat mai sus în seria tensiunilor este capabil de a înlocui, din sărurile lor, toate celelalte metale situate mai jos în serie, trecînd el însuși în soluție. De aceea, dacă electroliza se conduce într-un electrolit care conține diferiți ioni, atunci, la catod se descarcă la început ionii cu un potențial electrodic mai puțin negativ, putîndu-se efectua astfel separarea lor. La electrozi se vor produce în primul rînd acele procese de descărcare a ionilor, care cer cel mai mic consum de energie. Această situație rămîne valabilă în condițiile reversibilității procesului. Spre deosebire de metale, la metaloizi dependența potențialului de descărcare este inversă, deci cu cît potențialul este mai pozitiv, cu atît metaloidul este mai activ. Astfel, bromul din soluțiile apoase ale sărurilor

*) Potențialul normal, sau standard, al electrodului reprezintă saltul de potențial la limita metal-soluție, cînd activitatea ionilor este egală cu unitatea.

sale este substituit de către clor; la rîndul său, bromul substituie iodul etc. Valorile potențialelor normale de descărcare sînt date pentru unii anioni, mai jos:

Reacția electrodică	Potențialul normal de descărcare, *V*
J_2 (solid)$+2e \rightarrow 2\ J^-$	$+0,53$
Br_2 (lichid)$+2e \rightarrow 2\ Br^-$	$+1,07$
$^1/_2\,Cl_2$ (gaz)$+\ e \rightarrow Cl^-$	$+1,36$
$^1/_2\,F_2$ (gaz)$+\ e \rightarrow F^-$	$+2,85$

Bilanțul tensiunii în baie. Tensiunea la bornele băii nu este determinată numai de mărimea tensiunii de descompunere (sau de forța electromotrice de polarizație), egală cu $E_a + E_c$ volți, și de supratensiune, ci și de rezistența suplimentară ohmică, ce ia naștere la trecerea curentului prin electrolit R_{el}. Pentru învingerea rezistenței electrolitului este nevoie de o tensiune suplimentară, care se determină conform legii lui Ohm ($E = I \cdot R$) prin produsul $I \cdot R_{el}$. Rezistența electrolitului depinde de lungimea parcursului curentului l, de suprafața secțiunii sale transversale S și de conductibilitatea specifică λ a electrolitului respectiv.

Pornind de la aceasta, mărimea căderii de tensiune la trecerea curentului prin electrolit (în *V*) poate fi exprimată în modul următor:

$$E' = I \cdot R_{el} = \frac{1}{\lambda} \cdot l \cdot \frac{I}{S} = \frac{1}{\lambda} l \cdot a_{med}$$

în care a_{med} este densitatea medie de curent*).

Spre deosebire de conductorii din clasa întîi, conductibilitatea specifică a electroliților este mică, deci, mărimea $I \cdot R_{el}$, în bilanțul tensiunii băii, este destul de mare în cazul electrolizei.

Conductibilitatea electrică specifică a electroliților crește o dată cu ridicarea temperaturii și variază în funcție de compoziția și de concentrația electrolitului. De exemplu, pentru apă redistilată, conductibilitatea electrică specifică este egală cu $10^{-6}\,\Omega^{-1}\ cm^{-1}$ Adăugarea în apă a unei cantități foarte mici de acizi, de săruri sau de baze, mărește mult conductibilitatea ei.

In tabela 39 sînt redate conductibilitățile specifice ale unor electroliți în soluție apoasă.

Tabela 39

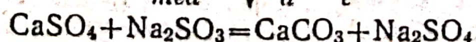
Conductibilitatea electrică specifică a soluțiilor apoase de electroliți, de diferite concentrații (la 18 °C)

Electrolitul	Conductibilitatea specifică, $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$			
	5%	10%	20%	25%
Clorură de sodiu	0,067 2	0,121 1	0,196	0,214
Clorură de potasiu	0,069	0,136	0,268	—
Hidroxid de sodiu	0,197	0,309	0,328	0,271 7
Hidroxid de potasiu	—	0,314	0,504	0,522

In condițiile practice de electroliză, la aprecierea tensiunii din baie este nevoie să se țină seama de tensiunea suplimentară pentru învingerea rezistenței conductorilor din clasa întîi (electrozi, contacte, bare).

*) Densitatea medie de curent în electrolit se definește adeseori ca rădăcina pătrată medie a produsului densității de curent de la anod cu cea de la catod:

$$a_{med} = \sqrt{a_a \cdot a_c}$$


$CaSO_4 + Na_2SO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$

amoniu-secția de distilare; 6) secția de descompunere a carbonatului acid

Așadar, tensiunea totală în baie, în condițiile reale ale electrolizei, poate fi reprezentată prin ecuația:

$$E=(E'_a+E''_c)+I\cdot R_{el}+\Delta E_t$$

în care:

E'_a și E''_c sînt potențiale reale ale anodului și catodului, ținînd seama de supratensiune și de pasivizare;

$I\cdot R_{el}$ — căderea de tensiune în electrolit;

ΔE_t — căderea de tensiune în conductorii din clasa întîi (electrozi, contacte și bare).

Pentru reducerea tensiunii se iau o serie de măsuri: se mărește conductibilitatea electrică a electrolitului prin ridicarea temperaturii și a concentrației lui, se adaugă săruri, baze libere sau acizi, se apropie pe cît posibil electrozii, se reduce densitatea de curent.

Trebuie avut în vedere că prin reducerea densității de curent nu scade numai capacitatea de producție a băii, ci uneori se perturbă și mersul normal al procesului tehnologic, ca urmare a modificării limitelor admisibile a densității anodice și catodice de curent.

Consumul de energie electrică la electroliză

Condiția cea mai importantă, care determină latura economică a fabricațiilor electrochimice, constă în consumul specific de energie electrică pe unitatea, în greutate, de produs obținut. De consumul de energie electrică este legat direct coeficientul de utilizare a curentului, așa-numitul randament în curent, prin care se determină cantitativ procesul fiecărei fabricații electrochimice.

Randamentul în curent. Se numește randament în curent raportul dintre cantitatea reală de substanță separată și cantitatea teoretică de substanță care trebuie să se separe conform legii lui Faraday. De obicei, randamentul în curent se exprimă în procente.

Cantitatea de substanță g, care trebuie să se separe conform legii lui Faraday este:

$$g=\frac{E}{26{,}8}\cdot I\tau$$

în care:

E este echivalentul chimic al substanței date;

I — intensitatea curentului, în A;

τ — durata trecerii curentului, în h

In acest caz randamentul în curent (%) reprezintă:

$$a=\frac{m}{g}100=\frac{m\cdot 26{,}8\cdot 100}{I\cdot\tau\cdot E}$$

în care m este cantitatea de substanță separată în realitate, în grame.

Exemplu. La electroliza unei soluții de clorură de sodiu tehnică, într-o baie care lucrează cu o intensitate a curentului de 1 050 A, în decurs de 24 h s-au separat 30,5 kg de clor.

Teoretic, conform legii lui Faraday, în aceste condiții, în 24 h în baia electrolitică ar fi trebuit să se separe o cantitate g de clor:

$$g=\frac{35{,}46\cdot 1\,050\cdot 24}{26{,}8\cdot 1\,000}=33{,}33\text{ kg.}$$

Impărțind randamentul real la cel teoretic se obține randamentul în curent:

$$a=\frac{30{,}5\cdot 100}{33{,}33}=91{,}5\%$$

Randamentul energetic. În cazul unui proces de electroliză complet reversibil, cu folosirea 100% a curentului, măsura energiei electrice, necesare teoretic pentru efectuarea proceselor, o constituie produsul cantităţii de electricitate, necesară pentru separarea unei anumite cantităţi de substanţă, cu tensiunea teoretică de descompunere. Dacă se consideră randamentul teoretic de curent ($a = 100\%$) şi tensiunea teoretică de descompunere, atunci, consumul de energie W, de exemplu pentru 1 t de clor, va fi:

$$W = 2{,}166 \cdot \frac{1 \cdot 1\,000\,000}{1{,}323 \cdot 1\,000} = 1\,637 \text{ kWh}$$

în care 2,166 este tensiunea teoretică de descompunere a clorurii de sodiu.

În realitate, tensiunea de descompunere este totdeauna mai mare decît cea teoretică, din cauza reversibilităţii incomplete a procesului.

Dacă se notează tensiunea de regim a băii cu Z şi randamentul în curent (în fracţiuni de unitate) cu a, consumul de energie pentru 1 t de clor va fi:

$$W_1 = Z \cdot \frac{1 \cdot 1\,000\,000}{1{,}323 \cdot 1\,000 \cdot a} \text{ în kWh.}$$

Modul de determinare a randamentului energetic este indicat în exemplul următor. La electroliza unei soluţii apoase de NaCl, baia funcţionează cu tensiunea de 3,5 V şi cu un randament în curent de 0,93. În acest caz randamentul energetic η este:

$$\eta = \frac{W}{W_1} 100 = \frac{2{,}166 \cdot 93}{3{,}5} = 57{,}55\%$$

2. FABRICAREA PE CALE ELECTROLITICĂ A HIDROGENULUI ŞI A OXIGENULUI

Procedeul industrial de obţinere a hidrogenului şi a oxigenului prin *electroliza apei* *) a căpătat o răspîndire foarte mare în ţările cu resurse bogate de energie hidroelectrică ieftină. Avantajul acestui procedeu constă în faptul că este cel mai simplu mijloc de obţinere a hidrogenului şi a oxigenului în starea cea mai pură.

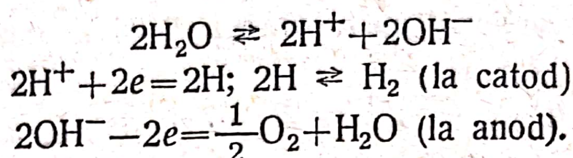
Hidrogenul şi oxigenul au fost obţinuţi pentru prima oară în anul 1789, prin descompunerea apei cu ajutorul curentului electric. Totuşi, timp de 100 ani, acest proces nu a fost realizat pe scară industrială. În anul 1888, D. A. Lacinov a construit primul aparat pentru obţinerea hidrogenului şi a oxigenului prin electroliza apei. Prima instalaţie industrială a apărut în anul 1890. Dezavantajul esenţial al primelor aparate de electroliză a apei a fost capacitatea lor mică de producţie, volumul lor mare şi consumul mare de energie electrică.

Începînd cu anul 1920, dezvoltarea fabricării sintetice a amoniacului, a combustibilului lichid pentru motoare etc., a necesitat construirea unor instalaţii foarte mari de obţinere a hidrogenului. S-au desfăşurat lucrări intense pentru reducerea consumului de energie electrică la electroliza apei şi pentru micşorarea dimensiunilor băilor, mărindu-se, în acelaşi timp, capacitatea lor de producţie. Ca rezultat al acestor lucrări, s-au creat noi tipuri de băi, perfecţionate, cu care au fost echipate instalaţiile de obţinere a hidrogenului.

*) Alte procedee de fabricaţie a hidrogenului şi oxigenului sînt descrise în capitolul X.

Bazele fizico-chimice ale fabricării hidrogenului și oxigenului prin electroliză

Apa redistilată are o conductibilitate infimă (de la 10^{-6} pînă la $2 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$); de aceea, nu se folosește ca electrolit la obținerea hidrogenului și a oxigenului. Ca electrolit se utilizează soluții apoase diluate de alcalii (NaOH,KOH) sau de acizi (H_2SO_4). La trecerea unui curent electric continuu prin astfel de soluții, în cazul unor electrozi insolubili, de exemplu de platină, are loc descompunerea apei. La anod se degajă oxigenul, iar la catod — hidrogenul:



$$2H_2O \rightleftarrows 2H^+ + 2OH^-$$

$$2H^+ + 2e = 2H;\ 2H \rightleftarrows H_2 \text{ (la catod)}$$

$$2OH^- - 2e = \frac{1}{2}O_2 + H_2O \text{ (la anod).}$$

Conform legii lui Faraday, la trecerea a 26,8 Ah trebuie să se degaje 11,2 l de hidrogen și 5,6 l de oxigen (la 0 °C și 760 mm col. Hg). Prin urmare, pentru 1 m³ de hidrogen și 0,5 m³ de oxigen este necesar să se consume 2 383,8 Ah.

Tensiunea de descompunere. Tensiunea teoretică de descompunere a apei este egală cu tensiunea unui element ideal de hidrogen-oxigen și reprezintă 1,23 V, la temperatura de 17 °C a electrolitului și la presiunea de 1 ata. Pe măsură ce temperatura se ridică, tensiunea teoretică de descompunere a apei descrește, fiind de 1,18 V la 80 °C.

Coeficientul de temperatură al forței electromotrice a pilei de hidrogen-oxigen în intervalul de temperatură de la 17 pînă la 80 °C este $\frac{dE}{dT} = 0{,}0008$ V/grad.

Cunoscînd coeficientul de temperatură al forței electromotrice, se poate calcula potențialul teoretic de descompunere a apei, pornind de la valoarea efectului termic al reacției, cu ecuația lui Gibbs-Helmholtz:

$$E = \frac{Q}{2 \cdot 96\,500 \cdot 0{,}239} + T\frac{dE}{dT}$$

în care 0,239 este echivalentul termic al energiei electrice.

În condiții practice este imposibil să se realizeze electroliza apei pe cale reversibilă, deoarece nu se poate înlătura pierderea de energie pentru învingerea rezistențelor dăunătoare, de exemplu supratensiunea gazelor la electrozi, rezistența electrolitului, rezistența electrozilor, a contactelor etc. Tensiunea în baie (adică diferența de potențial dintre electrozi) este egală cu suma aritmetică a căderii de tensiune, în diferitele sectoare ale băii, pentru învingerea rezistențelor enumerate mai sus. În funcție de condițiile de lucru și de construcția băii, tensiunea reală în baie este de 1,5—2 ori mai mare decît cea teoretică, adică 1,9—2,5 V.

Cele mai mari pierderi de energie sînt datorite supratensiunii la electrozi și rezistenței electrolitului. Supratensiunea hidrogenului într-o soluție 16% de hidroxid de sodiu, pe un electrod din oțel-nichel, la o densitate de curent de 1 000 A/m² și la temperatura de 18 °C, este de 0,36 V, iar la o densitate de 500 A/m² și la aceeași temperatură, ea scade la 0,31 V; fenomene similare se observă și pentru supratensiunea oxigenului la aceiași electrozi.

Cu ridicarea temperaturii la care se execută electroliza, tensiunea în baie se reduce; de aceea, în condiții practice, temperatura se menține între

60 și 80 °C. Temperatura nu se ridică peste 80 °C, deoarece, la astfel de temperaturi, aparatura este puternic corodată și o cantitate mare de electrolit se pierde prin antrenare de către gaze.

Pentru scăderea rezistenței interne a electrolitului se folosesc soluții cu conductibilitatea cea mai mare; de obicei, se utilizează soluții de KOH sau de NaOH în apă redistilată (soluții 25—29% de KOH sau 16—18% de NaOH); reducerea rezistenței interne se realizează, de asemenea, prin scăderea la maximum a distanței dintre electrozi (pînă la 5 mm, în băile moderne).

Consumul de energie și randamentul în curent. Consumul de energie electrică W este proporțional cu tensiunea Z și cu cantitatea de electricitate U:

$$W = Z \cdot U.$$

Cantitatea de electricitate necesară pentru separarea a 1 m³ de hidrogen și 0,5 m³ de oxigen este

$$U = \frac{2 \cdot 96\,500 \cdot 1\,000}{22{,}4 \cdot 3\,600 \cdot 1\,000}.$$

Deci, consumul teoretic de energie electrică pentru a obține 1 m³ de hidrogen și 0,5 m³ de oxigen (uscați, la 0 °C și la 760 mm col. Hg) este:

$$W = 1{,}23 \cdot \frac{2 \cdot 96\,500 \cdot 1\,000}{22{,}4 \cdot 3\,600 \cdot 1\,000} = 2{,}95 \text{ kWh}.$$

Deoarece, în băile moderne, randamentul în curent, la electroliza apei, este apropiat de 100%, se poate considera că, practic, consumul de energie depinde numai de tensiunea din baie și crește proporțional cu această tensiune. Deoarece tensiunea din baie depășește de 1,5 ori—2 ori pe cea teoretică, consumul de energie pentru obținerea a 1 m³ de hidrogen și 0,5 m³ de oxigen (la 0 °C și 760 mm col. Hg) este, în realitate, de 4,5—6 kWh.

Consumul de apă. Teoretic, pentru formarea a 1 m³ de hidrogen și 0,5 m³ de oxigen, la 0 °C și la 760 mm col. Hg, trebuie să se consume 805 g apă. În baie, consumul real de apă este mai mare, datorită faptului că o parte din ea este antrenată, sub formă de vapori, de către hidrogenul și oxigenul care se degaje. Cantitatea de vapori de apă antrenată este cu atît mai mare, cu cît temperatura în baie și presiunea vaporilor de apă deasupra electrolitului este mai ridicată.

Pentru acoperirea consumului de apă la descompunerea și la antrenarea ei sub formă de vapori (o dată cu gazele), este necesar să se adauge, periodic, porțiuni noi de apă. Apa care se adaugă la electroliză trebuie să nu conțină impurități mecanice și săruri minerale. Îndepărtarea sărurilor se realizează prin purificare electroosmotică sau prin distilare. Apa folosită pentru electroliză trebuie să aibă rezistența specifică de minimum 60 000 Ω cm și să conțină maximum 7 mg reziduu uscat/l.

Electrolizori (băi) pentru electroliza apei

Pentru a se obține hidrogen și oxigen pur, este necesar ca în băile electrolitice să se separe produsele de la catod de cele de la anod. În acest scop se montează *o diafragmă de azbest*. Ca material, pentru catod se utilizează în special oțel carbon moale, cu suprafața rugoasă, iar pentru anod — oțel carbon moale, acoperit cu un strat de nichel, prin galvanizare.

Pentru obținerea hidrogenului și a oxigenului se folosesc electrolizori de diferite tipuri. În funcție de schema de cuplare a electrozilor în circuitul electric, electrolizorii se pot împărți în două grupe: monopolari și bipolari.

La electrolizorii monopolari (fig. 248), electrozii sînt montați în paralel. Jumătate din numărul de electrozi, legați în paralel cu bara pozitivă a circuitului electric, reprezintă anozii *1*, iar celaltlă jumătate, legată cu bara negativă, reprezintă catozii *2*. La o astfel de legare, fiecare electrod, în parte, este fie anod, fie catod.

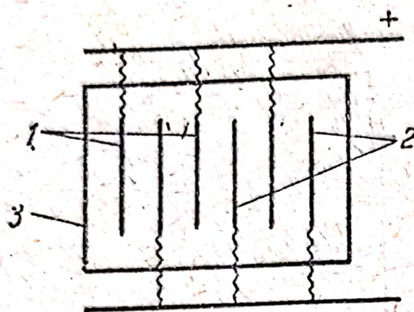


Fig. 248. Schema electrolizorului monopolar:
1 — anozi; *2* catozi; *3* — baia electrolitică

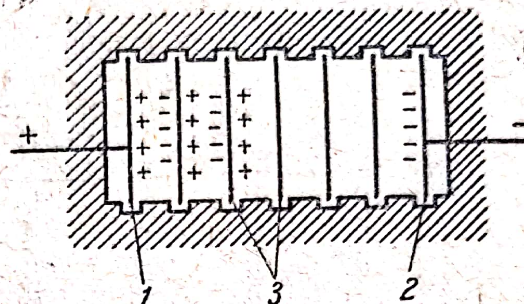


Fig. 249. Schema electrolizorului bipolar:
1 — anod; *2* — catod; *3* — electrozi bipolari

Tensiunea din electrolizor este determinată de diferența de potențial la un cuplu de electrozi (anod și catod); intensitatea curentului este proporțională cu densitatea de curent și cu suprafața tuturor electrozilor cu polaritate de același semn.

La electrolizorii bipolari (fig. 249), curentul electric se aplică numai la electrozii extremi — anodul *1* și catodul *2*. De la anodul *1*, electricitatea este transportată de către cationi spre electrodul *3*, unde cationii se descarcă, luînd electroni de la acest electrod. În acest caz, electrodul *3* capătă o sarcină pozitivă, adică devine anod în raport cu soluția care se găsește de partea cealaltă a electrodului intermediar etc. În felul acesta, toți electrozii intermediari sînt legați în circuitul electric, în serie. Electrozii extremi sînt monopolari, adică fiecare din ei este numai anod sau numai catod, în timp ce electrozii intermediari sînt bipolari, adică o față a lor servește ca anod și cealaltă drept catod. Tensiunea din electrolizorul bipolar depinde de diferența de potențial dintre electrozii vecini și este direct proporțională cu numărul de cupluri de anozi și de catozi. Intensitatea curentului dintr-un electrolizor bipolar depinde de densitatea de curent și de suprafața unui singur electrod monopolar extrem (anod sau catod) și nu depinde de numărul de electrozi bipolari. Pentru efectuarea proceselor, într-un electrolizor bipolar este nevoie de o putere electrică de zeci de ori mai mare decît în cel monopolar.

După felul construcției, electrolizorii monopolari și cei bipolari pot fi împărțiți în electrolizori în formă de ladă și electrolizori în formă de filtru-presă. Electrolizorii monopolari sînt aproape exclusiv în formă de *ladă*. Acești electrolizori au diferite forme de lăzi de oțel, deschise sau închise, umplute cu electrolitul în care sînt cufundați electrozii. Electrozii monopolari de un semn oarecare se pot atinge de ladă, însă nu trebuie să vină în contact cu lada, în același timp, atît anozii cît și catozii.

Pentru electroliza industrială a apei este foarte utilizat *electrolizorul deschis monopolar cu electrozi dubli, plați;* secțiunile transversală și longitudinală prin acest electrolizor sînt reprezentate în fig. 250.

In corpul de oţel *1* (cu dimensiunile 0,62×1,0×1,3 m) montat pe suporţi izolatori sînt suspendaţi, paralel unul faţă de celălalt, electrozii dubli, plaţi, *2;* ei sînt cufundaţi în electrolitul alcătuit dintr-o soluţie apoasă de hidroxid de sodiu. Fiecare electrod este compus din două table de oţel plate, cu dimensiunile de 1 000×1 000 mm, cu grosimea de 2 mm; tablele

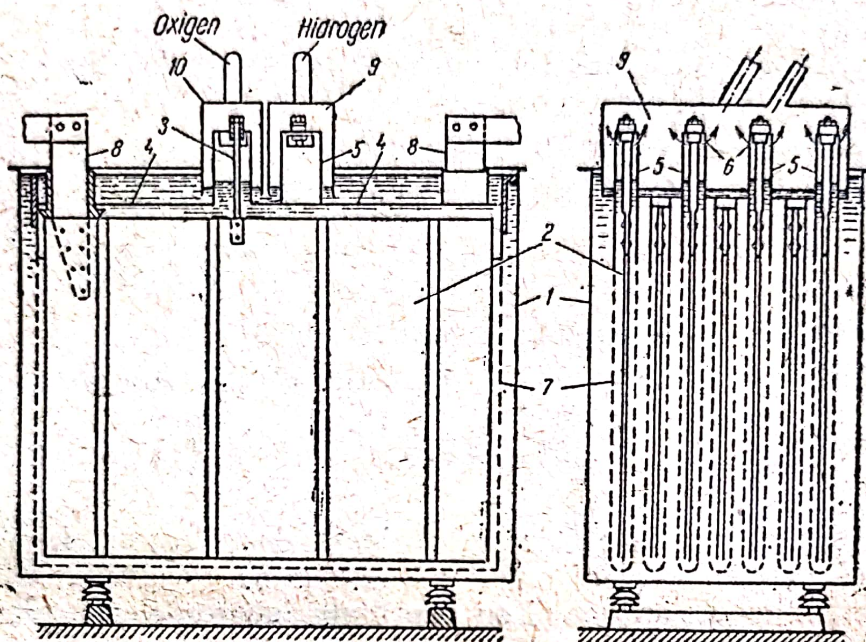


Fig. 250. Electrolizor cu electrozi dubli, plaţi:

1 — corp de oţel; *2* — electrozi; *3* — vergea de oţel; *4* — clopot pentru gaze; *5* — cupola clopotului; *6* — orificiu de ieşire a gazelor; *7* — diafragmă de azbest; *8* — bară de cupru; *9* — clopot de colectare a hidrogenului; *10* — clopot de colectare a oxigenului

sînt montate paralel una faţă de alta, la distanţă de 6 mm. Distanţa dintre centrele diferiţilor electrozi dubli este de 50 mm. Electrozii sînt suspendaţi, cu ajutorul vergelelor *3,* de clopotele pentru gaze *4,* care la rîndul lor sînt suspendate, cu ajutorul unor ghiare, de corpul de oţel *1.* Fiecare clopot *4* constă dintr-o cutie îngustă, cu o cupolă mică *5* cu orificiul *6* pentru ieşirea gazelor. Clopotele sînt cufundate în electrolit. De marginile fiecărui clopot *4* este fixată diafragma *7,* confecţionată din ţesătură de azbest, care înconjoară electrodul. Diafragma separă produsele anodice ale electrolizei, de cele catodice.

Nivelul constant al electrolitului se asigură în mod automat, cu ajutorul unui alimentator înzestrat cu un flotor cufundat în lichid.

Hidrogenul care se adună în cupole este evacuat prin orificiile *6* şi se colectează într-un singur clopot comun *9* care acoperă toate cupolele clopotelor de hidrogen. Din clopotul colector, hidrogenul trece în conducta de colectare. In mod asemănător, din clopotul de colectare *10* se evacuează oxigenul. Clopotele de colectare *9* şi *10* sînt cufundate cu marginile inferioare în electrolit, formînd astfel o închidere pentru gaze.

In baie se menţine temperatura de 60 . . . 70 °C, în care scop baia trebuie răcită, la exterior, cu apă.

Curentul se aduce la electrozi prin bara de cupru nichelată *8.* Bara este fixată de tablele electrozilor şi trece prin clopotul *4;* ea este izolată de clopot şi de electrolit cu ajutorul unei bucşe de ebonită şi al unei căptuşeli de ciment, graţie cărora se asigură etanşarea locului de trecere a barei prin clopot şi se înlătură scăpările de gaze.

Electrolizorii cu electrozi dubli, plaţi, se construiesc pentru sarcini de la 6 000 pînă la 14 000 A. La electrozi, densitatea de curent este de la 400 pînă la 600 A/m², iar tensiunea — de 2,1—2,3 V.

Puritatea hidrogenului care se degajă este de 99,6—99,9 %, iar aceea a oxigenului — de 99,2—99,6 %.

Avantajul electrolizorului constă în puritatea mare a hidrogenului obţinut şi în simplitatea construcţiei; dezavantajele constau în consumul mare de energie (datorită distanţei mari dintre electrozi), densitatea mică de curent, necesitatea schimbării frecvente a electrolitului, datorită absorbţiei relativ rapide a bioxidului de carbon de către electrolit etc.

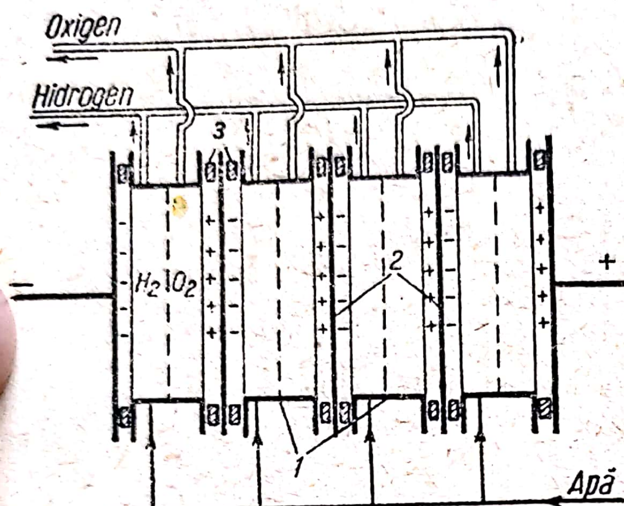


Fig. 251. Schema electrolizorului în formă de filtru-presă:
1 — cadre de oţel; 2 — electrozi bipolari; 3 — garnituri de etanşare

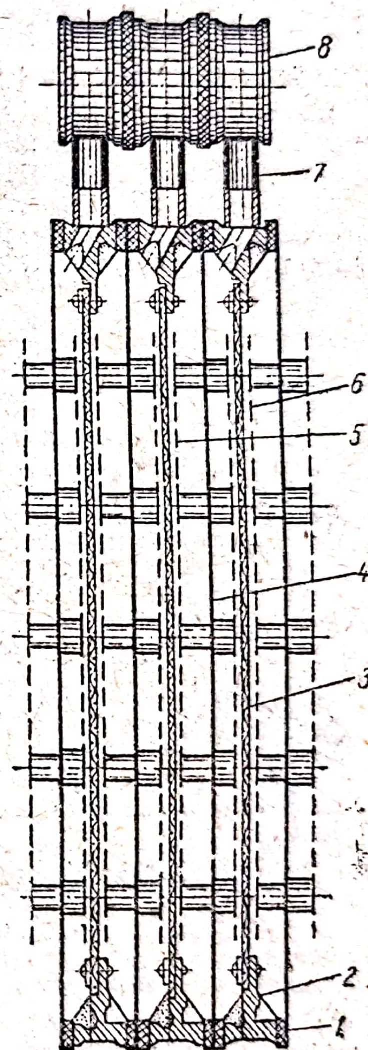


Fig. 252. Celula eleclizorului cu electrozi secundari:
1 — cadru de oţel cu diafragmă; 2 — nervură; 3 — diafragmă; 4 — electrod din tablă de oţel; 5 şi 6 — electrozi secundari cu perforaţii; 7 — ţevi de oţel pentru evacuarea gazelor; 8 — inele de oţel

Adeseori, electrolizorii pipolari se construiesc după tipul filtrelor-presă. Schema unui astfel de electrozilor este reprezentată în fig. 251. *Electrolizorul bipolar de tip filtru-presă* constă din cadrele de oţel *1*, cu secţiune dreptunghiulară sau circulară, între care sînt montaţi electrozii bipolari *2*, despărţiţi de cadre cu ajutorul garniturilor izolante de etanşare *3*. Cadrele şi electrozii sînt strîns presaţi unii de ceilalţi cu ajutorul buloanelor de strîngere.

Pentru obţinerea unor cantităţi mari de hidrogen (pînă la 500 m³/h) se folosesc *electrolizori bipolari de tip filtru-presă, cu electrozi secundari.*

Aceşti electrolizori se deosebesc printr-o construcţie reuşită a celulelor electrolitice.

În fig. 252 este reprezentată construcţia celulelor electrolitice ale electrolizorului bipolar de tip filtru-presă. Fiecare celulă este compusă dintr-un cadru de oţel *1*, cu secţiunea dreptunghiulară, sudat din bare cu profil special. De nervura *2* a cadrului este fixată diafragma *3*, din ţesătură rezistentă de azbest.

Electrodul principal 4 este confecționat din tablă de oțel, cu grosimea de 3 mm; el este fixat de cîrligele a doi electrozi secundari, 5 și 6, din tablă cu perforații cu grosimea de 3 mm. Unul dintre electrozii secundari funcționează ca anod, celălalt — drept catod. Electrodul secundar — catod — este fixat la o distanță mai mare de electrodul principal (fără perforații), decît celălalt electrod secundar — anod. Distanța diferită dintre electrozii secundari corespunde diferenței de volum dintre hidrogenul și oxigenul care se degajă la acești electrozi.

Gazele ies din celule prin țevile 7, care sînt sudate la un capăt în orificiile cadrului, iar la celălalt sînt sudate de inelele de oțel 8, formînd canale colectoare pentru gaze. Între cadre și tablele electrozilor din partea centrală, cum și între inele, există garnituri de izolare și de etanșare: Prin strîngerea cadrelor cu ajutorul buloanelor, se asigură o închidere ermetică.

Electrolizorul de tip filtru-presă cu electrozi secundari distanțați este reprezentat în ansamblu în fig. 253. În mijlocul electrolizorului este situată camera 1, numită camera mijlocie, destinată răcirii electrolitului, colectării gazelor și separării lor de electrolit. De ambele părți ale camerei se află celulele electrolitice 2, presate, cu ajutorul unor buloane de strîngere 3, între plăcile de presare marginale 4. Gazele care se formează se colectează în cilindriii de colectare 5 și 6. Aceștia din urmă sînt înzestrați cu racorduri,

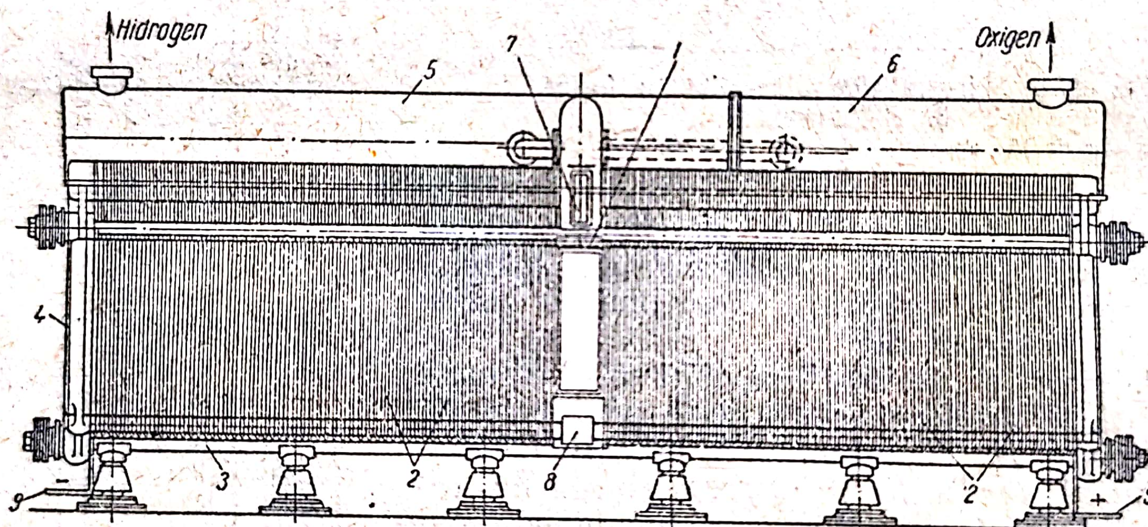


Fig. 253. Electrolizor de tip filtru-presă cu electrozi secundari distanțați:

1 — camera mijlocie; 2 — celule electrolitice; 3 — buloane; 4 — plăci de presare; 5 — cilindru orizontal de colectare a hidrogenului; 6 — cilindru de colectare a oxigenului; 7 — rezervor; 8 — filtru; 9 — bare pentru aducerea curentului spre electrozii marginali

cu robinete cu trei căi, care permit dirijarea gazelor în cilindrii de colectare sau în atmosferă. Pentru prevenirea scurgerilor de curent electric, conductele de evacuare sînt montate pe izolatoare de sticlă.

Sub cilindrii de colectare a gazelor este instalat rezervorul 7, pentru compensarea volumului electrolitului, în cazul dislocării lui de către gaz, în timpul punerii în funcțiune a electrolizorului. Electrolizorul este montat pe izolatoarele de porțelan pe care se reazemă buloanele inferioare de strîngere 3. Pe aceste buloane sînt montate cadrele cu diafragmă, fiecare pe cîte două izolatoare de porțelan.

Sub camera mijlocie este filtrul 8, pentru purificarea de impurități mecanice (fibre de azbest etc.) a electrolitului care circulă. Introducerea electrolitului, din camera mijlocie — în celule, se realizează prin canalul de alimentare; în legătură cu fiecare celulă.

Curentul se aduce, prin barele 9, numai spre electrozii extremi. Celulele electrolizorului sînt legate în serie. La fiecare celulă, tensiunea este de 2,18—2,20 V.

Puritatea hidrogenului este de 99—99,5%, iar aceea a oxigenului — de 98—98,5%.

Ca electrolit se foloseşte, de obicei, o soluţie 20—22% de NaOH sau 26—27% de KOH. In cazul folosirii soluţiei 26—27% de KOH, electroliza se execută la temperatura de 75...80 °C.

Deservirea electrolizorului este foarte simplă şi constă din alimentarea periodică cu apă şi în reglarea cantităţii de apă de răcire, pentru menţinerea temperaturii respective.

Electroliza apei la presiune

Electroliza apei la presiunea de 10—20 at prezintă un interes foarte mare. Electrolizorii de acest tip ocupă loc puţin şi necesită o deservire simplă. Dacă hidrogenul se foloseşte, în amestec cu azotul, la sinteza amoniacului, sau în alte procese de sinteză la presiune, energia cheltuită pentru comprimarea gazelor nu este pierdută, deoarece ulterior aceste gaze urmează să fie supuse comprimării. În afară de aceasta, presiunea uşurează transportul gazelor la distanţă.

Pentru obţinerea unor cantităţi mici de hidrogen şi de oxigen pentru sudură şi pentru tăierea metalelor, în unele fabrici se utilizează instalaţii de electroliză mici, care funcţionează la presiunea de 10—12 ata.

S-a elaborat şi se exploatează, de asemenea, instalaţii mobile pentru electroliza apei la presiune, montate pe platforma unor autocamioane. Electrolizorul se alimentează cu curent electric continuu, de la un dinam standard, pus în mişcare de motorul autocamionului. Astfel de instalaţii se utilizează la lucrările de montare a conductelor, de exemplu conducte de gaze, conducte de ţiţei etc.

3. FABRICAREA ELECTROLITICĂ A CLORULUI ŞI A HIDROXIZILOR ALCALINI

Noţiuni generale asupra fabricării clorului

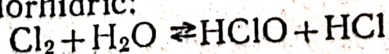
In prezent, clorul se fabrică prin electroliza soluţiilor apoase de clorură de sodiu sau de potasiu. Procedeul electrolitic a înlocuit procedeul chimic folosit în trecut în industrie, atingînd în prezent un nivel tehnic foarte înalt. La electroliza soluţiilor apoase de cloruri, o dată cu clorul se obţin produse foarte valoroase — alcalii (hidroxid de sodiu sau de potasiu) şi hidrogen. Acest fapt, cum şi concentraţia şi puritatea mare a clorului obţinut, au contribuit la dezvoltarea procedeului electrolitic.

Proprietăţile clorului. În condiţii normale, clorul este un gaz galben-verzui cu miros puternic, sufocant. La presiunea atmosferică, clorul trece în stare lichidă la —34,6 °C. În raport cu aerul, clorul are densitatea 2,49.

Clorul este destul de uşor solubil în apă: la 10 °C şi la 760 mm col. Hg, 1 l de apă dizolvă 9,65 g de clor; cu ridicarea temperaturii, solubilitatea lui scade (la 20 °C se dizolvă 7,25 g/l, iar la 100 °C, 2,6 g/l). Intr-o soluţie saturată de clorură de sodiu tehnică, solubilitatea clorului este mică; în 1 l de soluţie concentrată de clorură de sodiu tehnică (297,5 g NaCl/l) la 20 °C se dizolvă 1,86 g; la 40 °C, 1,05 g şi la 60° C 0,54 g.

La temperaturi joase, clorul uscat reacţionează cu un număr foarte mic de substanţe, însă, în prezenţa urmelor de umiditate, reactivitatea lui se măreşte brusc. Cu hidrogenul, clorul se combină sub acţiunea luminii şi în prezenţa catalizatorilor, de exemplu umiditatea etc. La lumină solară directă, sau la temperatură înaltă, această reacţie se produce cu explozie. Clorul se combină foarte energic cu metalele alcaline; el reacţionează mai puţin activ cu cuprul, cu calciul, zincul, mercurul, aluminiul, staniul etc. Combinarea clorului cu fosforul, cu arsenul, antimoniul etc., are loc destul de energic şi este însoţită de degajare de lumină şi de căldură. Clorul se combină uşor cu sulful.

La dizolvarea clorului în apă, el intră în reacţie cu aceasta, formînd acid hipocloros şi acid clorhidric:



$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO + HCl$$

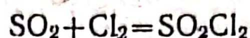
Acidul hipocloros format se poate scinda în acid clorhidric și în oxigen:



$$HClO \rightarrow HCl + O$$

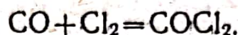
De aceea, acidul hipocloros este un oxidant puternic. Clorul umed și apa de clor reprezintă mijloace energice de decolorare; sărurile acidului hipocloros posedă, de asemenea, însușiri decolorante.

Acțiunea oxidantă a clorului se manifestă și prin capacitatea lui de a reacționa cu oxizii nesaturați ai elementelor; de exemplu, cu bioxidul de sulf, clorul formează clorură de sulfuril:



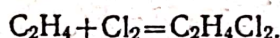
$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$$

iar cu oxidul de carbon, fosgen:



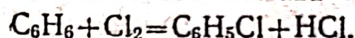
$$CO + Cl_2 = COCl_2.$$

Cu compușii organici, în special cu hidrocarburile, clorul formează diferiți derivați clorurați. Clorul este adiționat de combinațiile nesaturate, de exemplu de etilenă, cu care formează diclor-etan:



$$C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2.$$

La acțiunea clorului asupra compușilor saturați, are loc substituirea hidrogenului prin clor, în care caz produsul secundar de reacție este acidul clorhidric; de exemplu, prin acțiunea clorului asupra benzenului se formează clor-benzen:



$$C_6H_6 + Cl_2 = C_6H_5Cl + HCl.$$

Utilizările clorului. Clorul are o largă utilizare, datorită activității sale chimice. El se utilizează în numeroase ramuri ale economiei naționale.

Clorul se utilizează la fabricarea a numeroși compuși cu conținut de clor și anume: acid clorhidric, clorură de var, hipocloriți și clorați, clorură de sulf, clorură de sulfuril, fosgen, tetraclorură de carbon, clorură de aluminiu, derivați clorurați ai hidrocarburilor, la fabricarea maselor plastice, a insecto-fungicidelor etc.

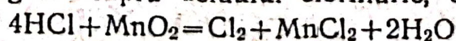
În metalurgie, clorul este utilizat la clorurarea minereurilor metalelor neferoase și la extragerea aurului din minereuri, în industria textilă — pentru înălbirea țesăturilor și în industria hîrtiei — pentru înălbirea pastei de hîrtie. Clorul se utilizează la curățirea și la sterilizarea apelor potabile și reziduale, la dezinfectări etc.

O utilizare foarte largă, ca solvenți, au derivații organici clorurați, iar ca oxidanți etc. — hipocloriții și clorații.

Procedeele de fabricare a clorului. Sursele naturale de materii prime pentru fabricarea clorului sînt următoarele: clorura de sodiu, clorura de potasiu și clorura de magneziu, din care clorul se poate obține prin procedee chimice și electrochimice.

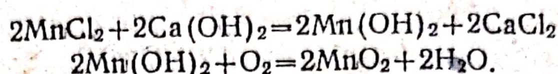
Procedeele chimice de fabricare a clorului se bazează, pe oxidarea acidului clorhidric gazos cu diferiți oxidanți, sau pe acțiunea acidului azotic asupra clorurii de sodiu tehnice. Procedeul electrochimic principal de fabricare a clorului constă în electroliza soluțiilor apoase de clorură de sodiu sau de clorură de potasiu. În afară de clor, la electroliză se obțin hidrogen și soluția de hidroxid respectiv. La electroliza clorurilor topite ale metalelor alcaline, de exemplu NaCl sau KCl, se obțin metalul alcalin și clorul gazos.

Înainte de anul 1890, clorul se obținea exclusiv prin oxidarea acidului clorhidric gazos cu ajutorul oxidanților (bioxid de mangan), sau cu oxigenul din aer, în prezența unor catalizatori. Din punct de vedere economic și istoric, aceste procedee erau în legătură cu fabricarea sodei prin procedeul Leblanc (v. pag. 530). Obținerea clorului prin acțiunea bioxidului de mangan asupra acidului clorhidric, decurge conform reacției:



$$4HCl + MnO_2 = Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O$$

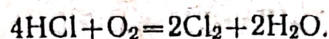
Pentru regenerarea bioxidului de mangan, soluția alcalină, care conține clorură de mangan, era tratată cu lapte de var, suflîndu-se un curent de aer prin masa formată:



$$2MnCl_2+2Ca(OH)_2=2Mn(OH)_2+2CaCl_2$$
$$2Mn(OH)_2+O_2=2MnO_2+2H_2O.$$

Bioxidul de mangan recuperat era readus în procesul de oxidare a unor noi porțiuni de acid clorhidric gazos etc.

Fabricarea clorului prin oxidarea acidului clorhidric cu oxigenul din aer, în prezența unor catalizatori (săruri de cupru), se realiza la temperaturi de circa 400 °C, conform reacției:



$$4HCl+O_2=2Cl_2+2H_2O.$$

În prezent, clorul nu se mai obține pe scară industrială prin aceste procedee, datorită utilizării numai parțiale a acidului clorhidric (20—30%), a aparaturii voluminoase, a necesității de a purifica acidul clorhidric, cum și din cauza condițiilor vătămătoare de muncă etc. În condițiile actuale, este mai convenabil să se sintetizeze acidul clorhidric din clor electrolitic, ieftin, și din hidrogen, în loc de a prepara clor din acid clorhidric.

Procedeul chimic de fabricare a clorului, bazat pe descompunerea clorurii de sodiu sau de potasiu cu acid azotic, cu obținerea, concomitentă, a clorurii de nitrozil și a azotului de sodiu:



$$3NaCl+4HNO_3=3NaNO_3+Cl_2+NOCl+2H_2O$$

prezintă un interes tehnic și economic foarte mare, totuși, pînă astăzi nu este răspîndit, datorită unor oarecari dificultăți. Valoarea principală a procedeului constă în posibilitatea de a se obține, o dată cu clorul, și azotat de sodiu sau de potasiu, fără a consuma carbonat sau hidroxid de sodiu (respectiv de potasiu).

Dezvoltarea rapidă a procedeului electrolitic de fabricare a clorului din soluții apoase de cloruri alcaline se explică prin faptul că, în acest procedeu, indicii tehnici înalți se îmbină cu indici economici înalți. Sărurile metalelor alcaline, ușor solubile în apă, conduc bine curentul electric și, de aceea, prin volume mici de aceste soluții pot trece cantități mari de electricitate la tensiuni mici. Fabricarea industrială a clorului prin procedeul electrochimic a început în anul 1890, cînd s-au observat marile avantaje ale procedeului electrochimic față de cel chimic. La sfîrșitul primului deceniu al secolului al XX-lea, procedeul electrochimic de fabricare a clorului a înlocuit aproape complet vechile procedee chimice.

În Rusia, clorul a început să fie obținut pe cale electrochimică începînd din anul 1900.

Bazele fizico-chimice ale fabricării clorului pe cale electrolitică

Procesul electrochimic de obținere a clorului din soluțiile apoase de clorură de sodiu poate fi reprezentat în felul următor.

În electrolit, datorită disocierii apei și a clorurii de sodiu, există ionii hidrogen, hidroxil, sodiu și clor:



$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \qquad NaCl=Na^+ + Cl^-.$$

La trecerea curentului electric continuu prin soluția apoasă de NaCl, ionii Cl^- și ionii OH^-, încărcați negativ, se deplasează spre anod, iar ionii Na^+ și ionii H^+, încărcați pozitiv, se deplasează spre catod. În cazul acesta, conform seriei electrochimice a tensiunilor, se vor descărca în primul rînd acei ioni care au cel mai mic potențial de descărcare. Potențialul normal de descărcare al ionului Na^+, pe un catod solid, dintr-o soluție neutră de NaCl, este egal cu —2,71 V (—2,92 V pentru ionul K^+); potențialul reversibil de degajare a hidrogenului este, în aceleași condiții,

numai —0,415 V. De aceea, la electroliza soluțiilor neutre de clorură de sodiu, chiar și în cazul unei supratensiuni mari, necesare pentru degajarea hidrogenului pe un catod solid, se vor descărca numai ionii hidrogen. Ionii OH^-, rămași în soluție, vor forma cu ionii Na^+, lîngă catod, hidroxidul de sodiu.

Ionii sodiu ar putea să se descarce la catod numai în cazul cînd s-ar reuși să se mărească într-atît conținutul lor în soluție, încît potențialul de descărcare al ionului Na^+ din soluție să fie egal cu potențialul hidrogenului, respectiv cu —0,415 V.

Notînd cu *c* concentrația ionilor Na^+ și considerînd potențialul normal al sodiului egal cu — 2,71 V, se obține, după înlocuirea în ecuația lui Nernst, următoarea expresie:

$$-0{,}415 = -2{,}71 + 0{,}058 \lg c$$

de unde

$$e = 3 \cdot 10^{39} \text{ ioni într-un litru.}$$

Este evident că în soluția de NaCl nu se poate crea un conținut atît de mare în ioni sodiu; de aceea, în condiții reale, nu este posibilă separarea primară a ionilor sodiu pe catodul solid. Descărcarea ionilor sodiu din soluția de clorură de sodiu tehnică este posibilă numai în cazul cînd drept catod se folosește mercur metalic (v. pag. 591).

La anod este posibilă descărcarea ionilor Cl^- sau a ionilor OH^-. La 18 °C, într-o soluție neutră, potențialul reversibil de descărcare al ionilor OH^- este:

$$E_{OH} = +0{,}41 - 0{,}058 \lg (0{,}8 \cdot 10^{-7}) = +0{,}83 \text{ V}$$

iar potențialul reversibil de descărcare al ionilor Cl^-, într-o soluție saturată de NaCl, la aceeași temperatură, este:

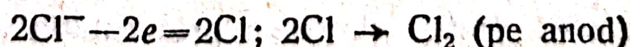
$$E_{Cl} = +1{,}36 - 0{,}058 \lg (5{,}4 \cdot 0{,}6) = +1{,}33 \text{ V}$$

Aici:

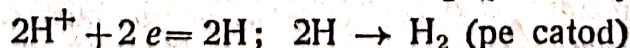
$0{,}8 \cdot 10^{-7}$ este activitatea ionilor OH^- în soluție, exprimată în ion-g/l;
5,4 — concentrația NaCl în anolit, exprimată în mol/l;
0,6 — coeficientul de activitate a NaCl.

Supratensiunea ridicată a oxigenului (chiar și pe electrod de platină platinată, pe care clorul se separă aproape fără supratensiune) face ca potențialul de separare al ionilor OH^- să fie mai pozitiv decît potențialul de separare al ionilor Cl^-. Datorită acestui fapt, din soluțiile concentrate de NaCl, pe electrodul de platină platinată se descarcă numai ionii Cl^-, cu separarea ulterioară a clorului sub formă de gaz.

Conform celor expuse, procesele care au loc la electroliza clorurii de sodiu tehnice, atunci cînd în soluție există ionii Cl^-, OH^-, Na^+ și H^+, se reprezintă în felul acesta:



$$2Cl^- - 2e = 2Cl;\ 2Cl \rightarrow Cl_2 \text{ (pe anod)}$$



$$2H^+ + 2e = 2H;\ 2H \rightarrow H_2 \text{ (pe catod)}$$

Degajarea de hidrogen distruge echilibrul

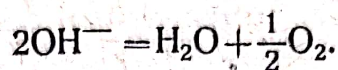


$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

De aceea, noi cantități de apă se disociază în ioni H^+ și ioni OH^-. Descărcarea ionilor H^+ provoacă din nou disocierea apei etc. Prin urmare,

în jurul catodului se produce acumularea atît a ionilor Na^+, cît și a ionilor OH^-, adică formarea de NaOH.

Așadar, ca urmare a electrolizei soluțiilor apoase ale clorurilor metalelor alcaline, la anod se separă clor, iar la catodul solid, ca produse primare, se formează hidroxid de sodiu și hidrogen. Dacă se utilizează grafitul ca anod, atunci, datorită supratensiunii considerabile a clorului pe grafit, potențialele de descărcare ale ionilor Cl^- și OH^- se apropie reciproc, astfel că este posibilă degajarea oxigenului, o dată cu clorul, conform ecuației:



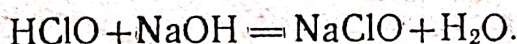
$$2OH^- = H_2O + \frac{1}{2}O_2.$$

Cum s-a mai indicat, clorul, care se separă la anod, reacționează cu apa, conform ecuației:



$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO.$$

Acidul hipocloros format reacționează cu hidroxidul alcalin, care se formează la catod:

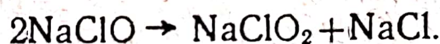


$$HClO + NaOH = NaClO + H_2O.$$

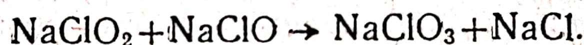
Din cauza acumulării în soluție a HClO și a NaClO, se pot produce următoarele reacții:



$$NaClO + 2HClO \rightarrow NaClO_3 + 2HCl.$$

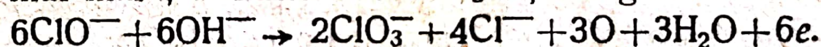


$$2NaClO \rightarrow NaClO_2 + NaCl.$$



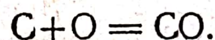
$$NaClO_2 + NaClO \rightarrow NaClO_3 + NaCl.$$

In afară de aceasta, în timpul descărcării, ionii ClO^- se oxidează într-un grad mai mare, formînd ioni ClO_3^- și oxigen liber:

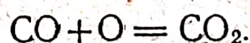


$$6ClO^- + 6OH^- \rightarrow 2ClO_3^- + 4Cl^- + 3O + 3H_2O + 6e.$$

Oxigenul, care se formează astfel, poate reacționa, în momentul degajării, cu cărbunele anodului, dînd naștere la oxid de carbon și la bioxid de carbon:



$$C + O = CO.$$



$$CO + O = CO_2.$$

Dacă produsele catodice nu se separă de cele anodice, hidroxidul de sodiu care se formează în soluție, lîngă catod, va reacționa cu acidul hipocloros și cu acidul clorhidric, formați lîngă anod, conform ecuației



$$2HClO_3 + 4HCl + 6NaOH \rightarrow 2NaClO_3 + 4NaCl + 6H_2O.$$

Dacă electroliza clorurii de sodiu sau a clorurii de potasiu se conduce la temperaturi de maximum 20 °C, adică în condiții defavorabile formării cloraților, se obțin soluții de săruri ale acidului hipocloros, denumite *soluții de înălbire*, întrebuințate în mod curent în industria textilă. La temperatura de circa 70 ... 75 °C, într-un mediu slab acid și la un conținut mare al electrolitului în cloruri inițiale, se creează condiții favorabile pentru formarea cloraților.

Pentru ca la electroliza clorurii de sodiu tehnice să se obțină clor și alcalii relativ pure, este absolut necesar ca produsele catodice rezultate prin electroliză să se separe de cele anodice, împiedicîndu-se astfel reacția dintre ele. In caz contrar, hipocloriții și clorații, care se formează, nu nu-

mai că micşorează randamentul în curent, ci distrug şi anozii de grafit, din care cauză clorul conţine cantităţi mari de oxid de carbon şi de bioxid de carbon.

Procedee de electroliză a soluţiilor de cloruri. Fabricarea electrolitică a clorului şi a hidroxizilor alcalini se realizează prin două procedee: 1) cu catod solid de oţel şi 2) cu catod lichid de mercur. Ca anozi, în ambele cazuri se foloseşte grafitul. Aceste procedee se deosebesc, în principiu, unul de altul prin procesele care au loc la catozi. În timp ce la catodul solid (de oţel) se produce descărcarea ionilor hidrogen şi în soluţie se formează hidroxidul alcalin, la catodul de mercur se descarcă ionii sodiu, formînd, împreună cu mercurul, un amalgan. Datorită acestui fapt, în băile cu catod de mercur nu este nevoie ca produsele catodice, rezultate prin electroliză, să se despartă de cele anodice. Amalgamul de sodiu, care se îndepărtează din electrolizor, se descompune, cu ajutorul apei, în soluţie alcalină şi în hdirogen, într-un *aparat de descompunere;* mercurul separat din amalgam este reintors în celulă. Acest proces se realizează cu catod mobil, mercurul circulînd continuu.

În electrolizorii cu catod solid de oţel, problema cea mai importantă constă în separarea produselor anodice (clorul), rezultate prin electroliză, de produsele catodice (alcalii). Această separare se realizează prin montarea unei despărţituri poroase, speciale, numită diafragmă, confecţionată de obicei din azbest. Diafragma se montează atît pe catodul de oţel orizontal cît şi pe cel vertical.

În funcţie de felul de montare a diafragmei, electrolizorii cu catod solid de oţel se împart în două grupe: electrolizori cu *diafragmă verticală de filtrare* şi electrolizori cu *diafragmă orizontală de filtrare.*

În fig. 254 este reprezentată schema construcţiei electrolizorului cu diafragmă verticală *2*, care desparte spaţiul anodic de cel catodic. Diafragma aderă etanş la catodul de oţel cu perforaţii *3*. Ca anozi se utilizează barele de grafit *1*. În spaţiul anodic, printr-o conductă, intră în mod continuu soluţia concentrată de clorură de sodiu (305—310 g/l). Electrolitul se scurge continuu din spaţiul anodic în cel catodic, trecînd prin porii diafragmei. Din spaţiul catodic, lichidul, care conţine hidroxid de sodiu şi clorură de sodiu tehnică, nedescompusă, trece continuu, printr-o ţeavă, în fundul electrolizorului.

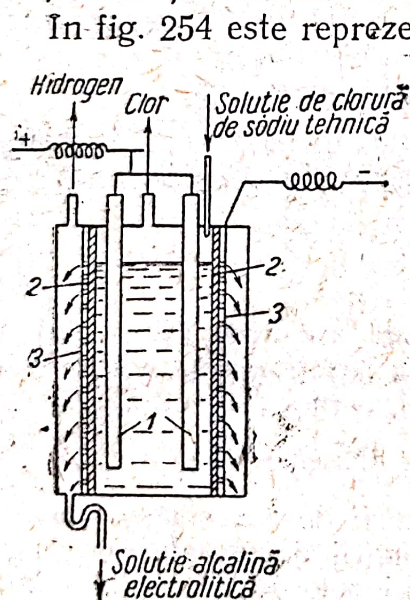


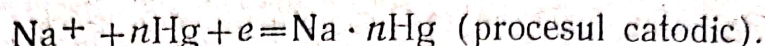
Fig. 254. Schema de principiu a electrolizorului cu diafragmă verticală:
1 — anozi; *2* — diafragmă; *3* — catod

Electrolitul trece din spaţiul anodic în cel catodic, în direcţie opusă mişcării ionilor OH^-, care, astfel, sînt reintorşi spre catod. Datorită acestui fapt, se obţine o soluţie cu conţinut mare în NaOH (100—130 g/l); soluţia alcalină conţine, de asemenea, la litru, 180—200 g de NaCl nedescompus.

În fig. 255 este reprezentată schema electrolizorului cu diafragmă montată orizontal. Principiul de construcţie şi de funcţionare a acestui tip de electrolizor este uşor de înţeles din figură. În electrolizorii cu diafragmă

montată orizontal se obține o soluție alcalină electrolitică, cu un conținut de 120—130 g NaOH/l.

Procedeul de *electroliză cu catod de mercur* se bazează pe faptul că sodiul, care se separă pe catodul de mercur, formează cu mercurul un amalgam



$$Na^{+} + nHg + e = Na \cdot nHg \text{ (procesul catodic).}$$

În electrolizor nu se formează alcalii și nu se produce degajarea de hidrogen.

Separarea, pe catodul de mercur, a metalului alcalin și nu a hidrogenului, este posibilă prin faptul că separarea hidrogenului se produce cu o mare supratensiune, care, de exemplu, pentru o densitate de curent de 769 A/m², este egală cu 1,066 V. Prin urmare, degajarea hidrogenului la catodul de mercur ar fi posibilă numai în cazul unei mari polarizări a acestuia. De exemplu, o oarecare degajare, cît de mică, de hidrogen, dintr-o soluție neutră, în care potențialul reversibil al hidrogenului este egal cu —0,415 V, este posibilă numai la un potențial de —1,26 V al catodului. Dimpotrivă, descărcarea, pe mercur, a ionului Na^{+}, capabil să formeze cu mercurul un amalgam care să se dizolve în excesul de mercur, se produce la un potențial sub cel reversibil, adică este însoțită de fenomenul de depolarizație. În urma acestui fapt, ionul Na^{+}, pentru care potențialul de echilibru într-o soluție n/1 de clorură de sodiu este egal cu —2,71 V, se descarcă în cantități vizibile, începînd de la un potențial egal cu —1,2 V al catodului de mercur.

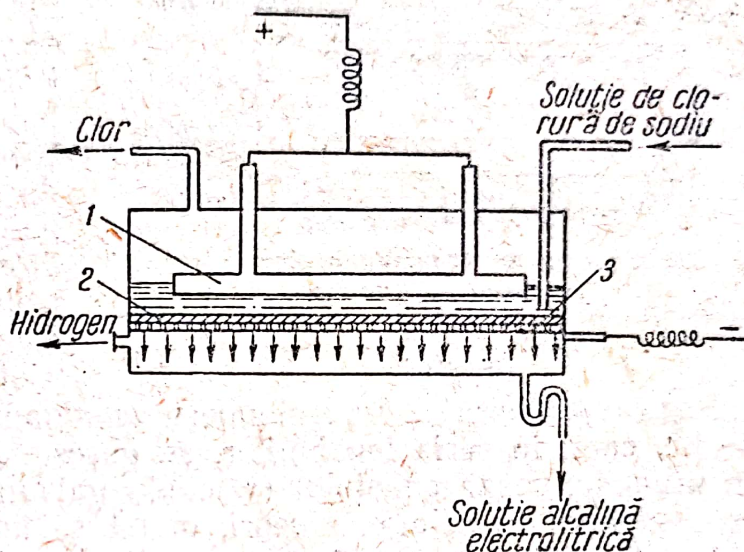
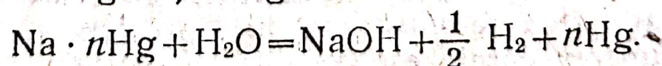


Fig. 255. Schema de principiu a electrolizorului cu diafragmă orizontală:
1 — anod; *2* — diafragmă; *3* — catod

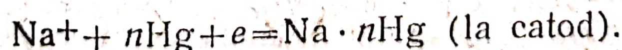
La descompunerea cu apă a amalgamului de sodiu format, se produce hidroxid de sodiu, hidrogen și oxigen:



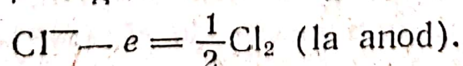
$$Na \cdot nHg + H_2O = NaOH + \frac{1}{2} H_2 + nHg.$$

Mercurul se întoarce din nou în proces.

Deci, în electrolizorul cu catod de mercur au loc următoarele procese principale:



$$Na^{+} + nHg + e = Na \cdot nHg \text{ (la catod).}$$



$$Cl^{-} - e = \frac{1}{2} Cl_2 \text{ (la anod).}$$

Schema de principiu a instalației cu catod de mercur este reprezentată în fig. 256. Instalația se compune din două părți separate; într-una din ele, în electrolizorul *A*, se formează amalgamul de sodiu; în cealaltă, baia de descompunere *B*, are loc descompunerea amalgamului de metal alcalin cu

ajutorul apei fierbinți, cu formarea hidroxidului alcalin, a hidrogenului și cu separarea mercurului. Pe fundul înclinat al băii, mercurul curge într-un strat subțire, în direcția arătată de săgeată. În electrolizor, deasupra mercurului este montat anodul de grafit *1*. Soluția de clorură de sodiu, cu un conținut de 305—310 NaCl/l intră continuu în electrolizor. În cursul electrolizei, mercurul se îmbogățește continuu cu sodiu, astfel încît amalgamul, la ieșirea din electrolizor spre baia de descompunere, conține 0,05—0,1 % sodiu. Amalgamul de sodiu curge pe fundul înclinat al băii de descompunere în direcția opusă aceleia din electrolizor. Mercurul regenerat este transvazat în electrolizor, cu ajutorul elevatorului *3*.

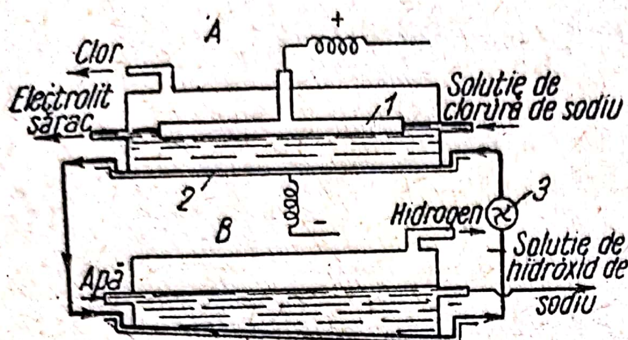


Fig. 256. Schema de principiu a electrolizorului cu catod de mercur:
A — electrolizor; *B* — baie de descompunere; *1* — anod; *2* — catod de mercur; *3* — elevator pentru ridicarea mercurului

Pentru accelerarea descompunerii amalgamului, el este pus în contact cu oțel, care, în seria tensiunilor, se găsește mai jos decît sodiul. Acesta din urmă formează cu oțelul un cuplu galvanic, accelerîndu-se astfel trecerea sodiului în soluție. Uneori, oțelul se înlocuiește cu grafit.

La electroliza cu catod de mercur se poate obține o soluție alcalină concentrată (pînă la 650—700 g/l), de mare puritate.

Tensiunea de descompunere a clorurilor. Potențialul teoretic de descompunere a clorurii de sodiu (sau de potasiu) se poate calcula cu ecuația lui Gibbs-Helmholtz, sau cu ajutorul potențialelor electrodice, calculate cu ecuația lui Nernst, dacă se cunoaște activitatea ionilor hidrogen și clor în apropiere de electrozi.

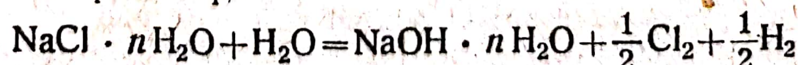
Mărimea potențialului teoretic de descompunere se calculează cu ecuația lui Gibbs-Helmholtz:

$$F=\frac{Q}{0{,}239\cdot n\cdot F}+T\frac{dE}{dT}$$

în care:

Q este căldura totală de formare a clorului, a hidrogenului și a hidroxidului de sodiu, din clorură de sodiu și apă;
0,239 — echivalentul termic al energiei electrice;
n — cantitatea de substanță, în echivalent-gram, pentru descompunerea căreia este nevoie de cantitatea de căldură Q;
F — numărul lui Faraday (96 500 coulombi);
T — temperatura absolută;
$\frac{dE}{dT}$ — coeficientul de temperatură al forței electromotrice, egal cu —0,000 4 V/grad.

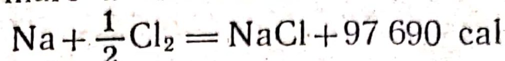
Efectul termic al întregului proces de electroliză cu *catod solid*, care poate fi reprezentat prin expresia



$$NaCl\cdot nH_2O+H_2O=NaOH\cdot nH_2O+\frac{1}{2}Cl_2+\frac{1}{2}H_2$$

poate fi calculat cu ajutorul valorilor cantităților de căldură ale următoarelor reacții parțiale:

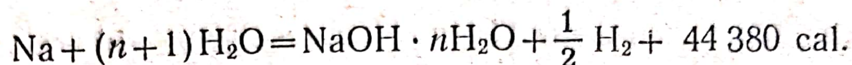
1) căldura de formare a clorurii de sodiu din elemente:



$$Na+\frac{1}{2}Cl_2=NaCl+97\,690 \text{ cal}$$

2) căldura de dizolvare în apă a clorurii de sodiu anhidre, egală cu —458 cal/mol;

3) căldura de formare a soluției apoase de hidroxid de sodiu, din sodiu și apă:



$$Na+(n+1)H_2O=NaOH\cdot nH_2O+\frac{1}{2}H_2+\ 44\,380 \text{ cal.}$$

Deci, la descompunerea unei soluții apoase de clorură de sodiu, consumul de căldură este:

$$Q=97\,690-458-44\,380=52\,852 \text{ cal.}$$

Inlocuind valorile Q și $\frac{dE}{dT}$ din ecuația lui Gibbs-Helmholtz, se obține potențialul teoretic de descompunere al clorurii de sodiu la 25 °C:

$$E=\frac{52\,852}{1\cdot 96\,500\cdot 0{,}239}-0{,}000\,4\cdot 298=2{,}291-0{,}119=2{,}172 \text{ V.}$$

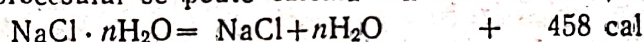
Potențialul teoretic de descompunere al NaCl, determinat din diferența algebrică a potențialelor de descărcare a electrozilor, calculate cu ecuația lui Nernst, la 25 °C este:

$$E=1{,}33-(-0{,}83)=2{,}16 \text{ V}$$

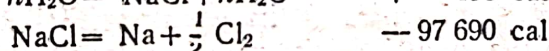
adică, se obține, practic, același rezultat.

In același fel, folosind ecuațiile de mai sus, se poate calcula potențialul teoretic de descompunere al clorurii de sodiu, la electroliza *cu catod de mercur.*

Efectul termic al procesului se poate calcula din căldura reacțiilor:



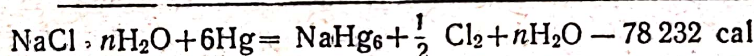
$$NaCl\cdot nH_2O=NaCl+nH_2O \qquad +\ 458 \text{ cal}$$



$$NaCl=Na+\frac{1}{2}Cl_2 \qquad -97\,690 \text{ cal}$$



$$Na+6Hg=NaHg_6 \qquad +19\,000 \text{ cal}$$



$$NaCl\cdot nH_2O+6Hg=NaHg_6+\frac{1}{2}Cl_2+nH_2O-78\,232 \text{ cal}$$

De aici, potențialul teoretic de descompunere al NaCl, la 25 °C va fi egal cu:

$$E=\frac{78\,232}{1\cdot 96\,500\cdot 0{,}239}-0{,}0004\cdot 298=3{,}390-0{,}119=3{,}271 \text{ V.}$$

O mărime apropiată se obține din valorile potențialelor electrodice:

$$E=1{,}36-(-1{,}87)=3{,}23 \text{ V}$$

în care:

1,87 este potențialul amalgamului în soluția de clorură de sodiu, cu activitatea ionilor Na^+ egală cu unitatea;

1,36 — potențialul electrodului de clor, în aceeași soluție.

Deci, calculul arată că tensiunea teoretică de descompunere a soluției de clorură de sodiu, prin procedeul cu diafragmă, este cu ~ 1 V mai mică decît în cazul procedeului cu mercur.

Randamentul în curent și consumul de energie la electroliza clorurii de sodiu. Dacă randamentul în curent se consideră egal cu 100%, atunci, în cazul tensiunii teoretice de descompunere a clorurii de sodiu, consumul de energie la electroliza cu diafragmă va reprezenta:

la 1 t de clor:

$$W=2{,}172\ \frac{1\cdot 1\,000\,000}{1{,}323\cdot 1\,000}=1\,642 \text{ kWh}$$

la 1 t de hidroxid de sodiu:

$$W'=2{,}172\frac{1\cdot 1\,000\,000}{1{,}492\cdot 1\,000}=1\,456 \text{ kWh.}$$

Aici, 2,172 reprezintă tensiunea teoretică de descompunere a clorurii de sodiu;
1,323 şi 1,492 — cantitatea de clor şi de hidroxid de sodiu, în g, care se separă la trecerea unui curent de 1 Ah.

In electrolizorii cu catod de mercur, consumul de energie pentru 1 t de clor este mai mare decît al celor cu catod solid şi, la un randament în curent de 100%, este:

$$W=3{,}23\ \frac{1\cdot 1\,000\,000}{1{,}323\cdot 1\,000}=2\,430\ \text{kWh}$$

In realitate, din motivele expuse anterior, electroliza soluţiilor apoase de clorură de sodiu are loc la tensiuni mai mari. In funcţie de procedeul de electroliză şi de condiţiile în care se conduce electroliza, tensiunea reală de descompunere a clorurii de sodiu este de la 3,3 pînă la 4,5 V, iar randamentul în curent — de la 92 pînă la 96%.

Dacă se notează cu E tensiunea din electrolizor şi cu η randamentul în curent, exprimat în fracţiuni de unitate, (totdeauna mai mic decît unitatea), consumul de energie pentru 1 t de clor este:

$$W=E\cdot\frac{1\cdot 1\,000\,000}{1{,}323\cdot 1\,000\ \eta}\ \text{în kWh}$$

Electrolizori pentru obţinerea clorului

In prezent se află în exploatare un mare număr de electrolizori de diferite tipuri, a căror construcţie se perfecţionează continuu.

In toţi electrolizorii care funcţionează cu diafragmă şi cu anozi de grafit sau grafitaţi *) cum şi cu catozi de oţel, la anod se degajă totdeauna clor şi diferite impurităţi: 1) oxigen, care se degajă în urma descărcării ionilor OH^-; 2) aer, aspirat prin neetanşeităţile îmbinărilor; 3) bioxid de carbon, obţinut prin reacţia oxigenului cu carbonul din anod; 4) hidrogen, care trece, parţial, prin porii diafragmei, pătrunzînd în spaţiul catodic.

La catod se separă totdeauna hidrogen cu urme de aer, iar în soluţie se formează hidroxid alcalin. O oarecare cantitate de clorură de sodiu rămîne totdeauna nedescompusă şi sînt prezente mici cantităţi de hipocloriţi şi de cloraţi.

In electrolizorii cu catod de mercur, hidroxidul alcalin nu este impurificat cu hipocloriţi şi cu cloraţi, astfel că se înlătură posibilitatea reacţiei produselor anodice obţinute prin electroliză, cu cele catodice.

Pentru a se realiza un consum minim de energie electrică, în electrolit trebuie să se menţină un conţinut de 305—310 g de NaCl/l; temperatura electrolitului, în electrolizor, trebuie menţinută de obicei în limitele 60...75 °C şi în unele construcţii — la 90 °C. Anozii de grafit se montează, de obicei, în poziţie verticală; secţiunea lor este în general, dreptunghiulară. În mod normal, catozii au formă de plase de oţel sau de table de oţel cu perforaţii. Folosirea oţelului drept catod se explică prin aceea că supratensiunea lui pentru degajarea hidrogenului nu este prea mare.

Majoritatea electrolizorilor industriali au ca diafragmă plăci de azbest. Electrolizorii moderni funcţionează cu electrolit care circulă de la anod la catod. Pentru reducerea scurgerii de electricitate, soluţia de clorură de sodiu se introduce în electrolizor printr-un dispozitiv special de întrerupere a jetului. Soluţia alcalină se scoate din electrolizor tot printr-un asemenea

*) Prin încălzirea electrozilor de cărbune la temperatură înaltă, în absenţa aerului, are loc grafitarea acestora, fapt care măreşte rezistenţa la oxidare şi micşorează rezistenţa ohmică.

dispozitiv. Carcasa majorității electrolizorilor moderni se confecționează din oțel, adeseori combinat cu azbociment sau cu piese de material ceramic.

Electrolizorii cu diafragmă se construiesc pentru diferite sarcini, de la 1 000 pînă la 12 000 A și chiar mai mult. În electrolizorii moderni cu catod de mercur, sarcina atinge 15 000—50 000 A. În electrolizorii cu diafragme, consumul de energie electrică pentru obținerea a 1 t de clor este de 2 700—2 800 kWh, iar în electrolizorii cu catod de mercur — de circa 3 300 kWh.

Electrolizorii sînt dispuși în serii, adică în grupe de electrolizori. Fiecare electrolizor dintr-un grup se leagă în serie. Numărul de electrolizori care se leagă într-un grup depinde de tensiunea curentului continuu la bornele generatorului. Tensiunea de regim în rețeaua de electroliză se menține, de obicei, la 240 V. La această tensiune, numărul de electrolizori dintr-o grupă, legați în serie, ajunge la 70. O grupă de electrolizori se dispune pe două rînduri. În ultimii ani s-au pus în funcțiune electrolizori pentru obținerea clorului, la o tensiune, în rețeaua de curent continuu, de 600—800 V, care poate fi ușor ridicată pînă la 1 000 V. O tensiune atît de ridicată în rețea permite să se simplifice foarte mult utilajul electric al fabricilor de clor, însă necesită, în același timp, pe lîngă mărirea numărului de electrolizori dintr-o grupă și metode speciale de izolare a electrolizorilor și a conductelor, astfel încît să se asigure securitatea muncii.

Aducerea curentului la electrolizor se face prin bare sau prin cabluri flexibile, confecționate din aluminiu, cu contacte arămite. Pentru a se evita scurgerile de electricitate în pămînt, electrolizorii se montează pe izolatoare de porțelan sau de sticlă.

Fiecare electrolizor este înzestrat cu conducte pentru aducerea soluției de clorură de sodiu și pentru evacuarea clorului, a hidrogenului și a hidroxidului de sodiu. Conductele pentru evacuarea clorului sînt din material ceramic, iar celelalte conducte sînt din oțel. În majoritatea cazurilor, în spațiile anodic și catodic ale electrolizorului se menține un vid nu prea înaintat (cîțiva milimetri col. apă). Pentru ca aerul să nu pătrundă în interiorul electrolizorului (astfel încît să se evite formarea unui amestec detonant, diluarea gazelor etc.), toate îmbinările sînt chituite minuțios, cu un chit rezistent la clor și rezistent la temperaturi pînă la 90 °C.

Lucrările de raționalizare a construcțiilor electrolizorilor pentru electroliza clorurii de sodiu sînt duse în special în direcția scăderii consumului de energie electrică pe unitate de produs, prin apropierea electrozilor și prin dezvoltarea la maximum a suprafeței lor și în direcția măririi capacității de producție a electrolizorului, prin ridicarea temperaturii electrolitului, prin micșorarea suprafețelor ocupate de electrolizori etc.

Electrolizorii folosiți actualmente în industrie se pot împărți în trei grupe principale, după caracteristicile lor de construcție și după principiul lor de funcționare:

1) cu catod solid și cu montare verticală a anozilor și a diafragmei;
2) cu catod solid și cu montare orizontală a anozilor și a diafragmei;
3) cu catod de mercur.

Electrolizori cu diafragmă verticală. Actualmente, cei mai răspîndiți sînt electrolizorii cu diafragmă și cu anozii montați verticali.

Prototipul tuturor construcţiilor de electrolizori cu diafragmă verticală îl constituie *electrolizorul cu diafragmă de ciment*, pus în exploatare pentru prima dată, în anul 1890. Acest electrolizor funcţiona cu electrolit imobil (cu acumularea soluţiei alcaline). La anod se degaja clorul, iar la catod se forma hidroxidul alcalin şi hidrogenul. Spaţiul anodic era separat de cel catodic printr-o diafragmă care consta dintr-un perete poros de ciment. Pe măsură ce electroliza avansa, conţinutul în alcalii al catolitului creştea; în acelaşi timp, însă, scădea conţinutul în NaCl atît în spaţiul anodic, cît şi în cel catodic.

Pe măsura acumulării hidroxidului alcalin, o parte din acesta, sub acţiunea difuziunii (ca urmare a diferenţei de concentraţii) şi a fenomenelor de electroosmoză (transportul curentului de către ionii hidroxil), pătrundea în spaţiul anodic şi, reacţionînd acolo cu ionii clor liberi, forma la început hipocloriţi şi apoi cloraţi. Prezenţa acestor reacţii secundare şi, în cazul de faţă, dăunătoare, reducea simţitor randamentul în curent, care scădea mereu, pe măsura desfăşurării procesului. Datorită unei serii de dezavantaje esenţiale ale acestui electrolizor: discontinuitatea procesului, randamentul mic în curent, conţinutul redus de alcalii, adaosuri mari de bioxid de carbon la clor, volumul mare al construcţiei, legat de necesitatea unei suprafeţe mari, deservirea complicată etc., s-a renunţat la exploatarea lui. Astăzi electrolizorii industriali funcţionează numai cu electrolit mobil.

Dintre electrolizorii cu montare verticală a anozilor şi a diafragmei de azbest, *electrolizorii cilindrici* sînt foarte răspîndiţi astăzi, atît în U.R.S.S. cît şi în străinătate.

Electrolizorul cilindric, construit de inginerii sovietici (fig. 257), constă din trei părţi principale: corpul, garnitura catodică şi cea anodică. Corpul *1* este compus dintr-un cilindru de oţel (de exemplu cu diametrul de 0,67 m şi cu înălţimea de 1 m), cu fund plat de oţel, sudat. De catodul *2*, care este un cilindru din tablă de oţel cu perforaţii, introdus în interiorul corpului, este fixată bara catodică *3* de cupru, bară al cărei capăt este scos în afară. Cilindrul catodic, căptuşit cu placă de azbest, reprezintă diafragma *4*. La partea superioară a electrolizorului sînt montaţi anozii de grafit *5*, de care este fixată bara de cupru *6*.

Curentul electric este adus la bara anodică prin cablurile flexibile de cupru *7*. Al doilea capăt al cablurilor este fixat de bara catodică *3* al celui de al doilea electrolizor, datorită cărui fapt se realizează cuplarea succesivă a electrolizorilor în circuit.

Soluţia concentrată de NaCl (305—310 g/l) intră continuu în electrolizor, prin alimentatorul automat, de sticlă, *8*, care menţine nivelul constant al soluţiei în baie. Clorul gazos se evacuează din spaţiul anodic în colectorul comun din material ceramic şi apoi trece la uscare. Hidrogenul din spaţiul catodic se evacuează în colectorul de hidrogen. Soluţia alcalină, formată în spaţiul catodic, împreună cu o parte din clorura de sodiu nedescompusă, se scurge continuu din electrolizor în colectorul de soluţie alcalină diluată, de unde trece la evaporare.

Tensiunea de regim din electrolizor se ridică pînă la 3,8 V, randamentul în curent este de 92—95%, concentraţia clorului este de 95—96%; soluţia alcalină electrolitică are un conţinut de 100—110 g NaOH/l. Consumul de energie electrică este de circa 3 000 kWh la 1 t de clor 100%.

Pentru mărirea sarcinii, electrolizorul cilindric descris mai sus a fost îmbunătăţit prin montarea unui *catod suplimentar interior*. Catodul interior este concentric faţă de catodul exterior. Datorită faptului că anozii sînt montaţi între catozi, funcţionează ambele feţe ale anozilor. Aceasta permite să se mărească foarte mult sarcina, cu menţinerea aceleiaşi tensiuni şi a aceleiaşi densităţi de curent.

În electrolizorii descrişi, randamentul energetic reprezintă mai puţin decît 50%, chiar şi în cazul cînd electrolizorii sînt alimentaţi cu soluţie

fierbinte de clorură de sodiu. Acest lucru se explică prin marea pierdere de căldură care are loc o dată cu evacuarea gazelor şi a produselor lichide obţinute prin electroliză, cum şi datorită faptului că aparatura cedează căldură mediului înconjurător.

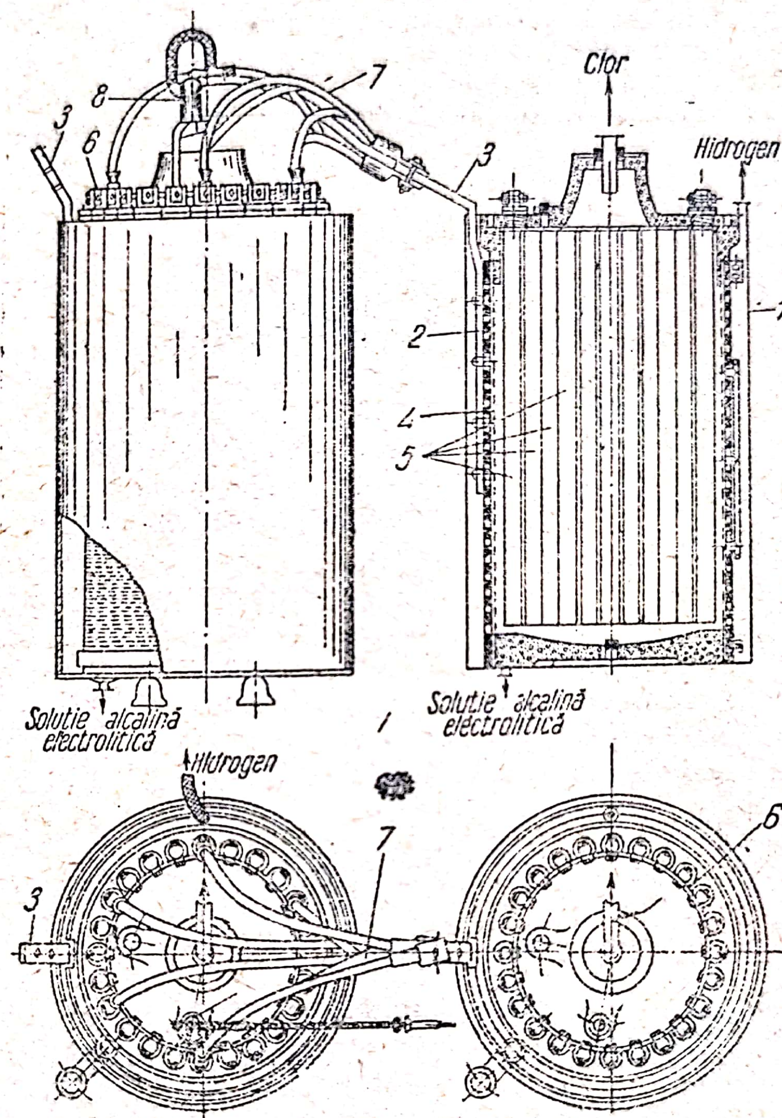


Fig. 257. Electrolizor cilindric cu diafragmă verticală (secţiune şi plan):

1 — corpul electrolizorului; 2 — catod; 3 — bară catodică; 4 — diafragmă; 5 — anozii; 6 — bară anodică; 7 — cabluri flexibile de cupru; 8 — alimentator (intrarea soluţiei de clorură de sodiu)

In *electrolizorii cu diafragmă depusă* s-a reuşit să se mărească utilizarea energiei pînă la 66%. Acest lucru s-a realizat în primul rînd prin ridicarea temperaturii electrolitului la 85...92 °C şi prin scăderea pierderilor de căldură în mediul înconjurător şi, în al doilea rînd, prin scăderea densităţii de curent la catod (densitatea de curent este aproape de două ori mai mică decît în electrolizorul cilindric). In acelaşi timp, s-a obţinut o micşorare şi mai mare a suprafeţei ocupată de electrolizor.

Schema electrolizorului cu diafragmă depusă este reprezentată în fig. 258. Electrolizorul se compune dintr-un fund dreptunghiular de beton *1*, din capacul *2* şi din cadrul catodic *3*. Prin fund trece tija de cupru sau de oţel *4* (bară anodică), servind la alimentarea electrolizorului cu curent electric. Pe fundul electrolizorului sînt montaţi în pa-

ralel, în 30 de rînduri, anozii de grafit 5. Fiecare rînd constă din trei plăci cu dimensiunile 680×240×30 mm. Tija 4 şi anozii sînt acoperiţi cu un strat de plumb 6, ceea ce asigură un bun contact electric între ei. Pentru a feri plumbul de acţiunea anolitului acid, suprafaţa sa se acoperă cu un strat dublu de ciment şi de bitum. Pe acest fund este montat cadrul catodic dreptunghiular 3, construit din grinzi în formă de U. De cadru este sudată, sub formă de pungi paralele, o sită groasă de fier. De cadrul catodic se fixează, cu buloane, bara catodică (nu se vede pe schemă), care serveşte la alimentarea cu curent electric. Cadrul catodic se montează astfel, încît şirurile de anozi de grafit să fie exact în interstiţiile dintre pungile catodice. Peste cadrul catodic se montează capacul electrolizorului. Fundul lui, catodul şi capacul, se string etanş cu buloanele 8.

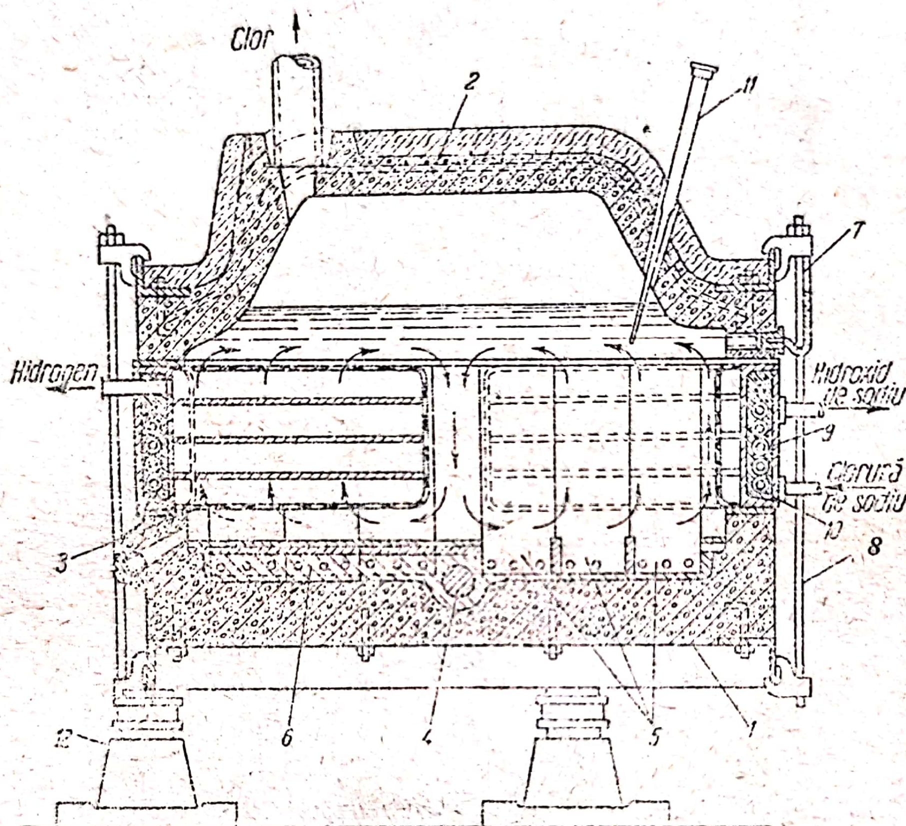


Fig. 258. Schema electrolizorului cu diafragma depusă:

1 — fundul băii; 2 — capac; 3 — cadru catodic; 4 — tijă de cupru (bara anodică); 5 — anozi de grafit; 6 — strat de plumb; 7 — sticlă de nivel; 8 — buloane de stringere a băii; 9 — serpentină pentru catolit; 10 — serpentină pentru soluţia de sare; 11 — termometru; 12 — izolatoare

Pentru a se reduce solubilitatea clorului în electrolit şi pentru a se mări conductibilitatea electrolitului, electrolizorul se alimentează cu soluţie fierbinte de clorură de sodiu, preîncălzită, în prealabil, prin schimb de căldură cu catolitul care se scurge din electrolizor. Această preîncălzire se realizează în două serpentine în contracurent (montate una într-alta) 9 pentru catolit şi 10 pentru soluţia de clorură de sodiu. Serpentinele sînt situate în jurul cadrului catodic. Pentru a se reduce pierderile de căldură, capacul electrolizorului şi serpentinele sînt izolate.

Supravegherea nivelului soluţiei de clorură de sodiu din electrolizor şi a temperaturii ei se face cu ajutorul sticlei de nivel 7 şi al termometrului 11. Electrolizorul este montat pe izolatoarele 12.

Electrolizorul se caracterizează prin mărirea considerabilă a suprafeţelor anodice şi catodice şi prin faptul că ocupă un spaţiu mic.

Diafragma acestui electrolizor, ca şi a celorlalţi electrolizori, este de azbest. Suprafaţa destul de mare a catozilor, sub forma unor serii de pungi înguste, a creat necesitatea elaborării unor noi metode de acoperire a catodului cu diafragma. Catodul se cufundă în electrolizor care conţine fibre de azbest în suspensie în soluţia de clorură de sodiu şi se leagă la sursa de vid. În interval de cîteva minute, suprafaţa catodului se acoperă cu un strat uniform de azbest care aderă perfect. După ce s-a format grosimea necesară a

stratului, catodul se scoate din suspensie și se mai menține un timp oarecare, în legătură cu pompa de vid, pentru ca diafragma să se preseze și să se usuce. Întregul proces de confecționare a diafragmei durează aproape o oră. Un asemenea procedeu de „stratificare" pe catod a fibrelor de azbest prezintă avantaje considerabile, prin simplitatea și ieftinătatea lui, și poate fi folosit pentru alte construcții de băi de electroliză.

Electrolizorii cu diafragmă depusă se construiesc cu sarcini de 5, de 6, de 7 și de 10 mii de A. În funcție de sarcină, electrolizorii cu diafragmă depusă au următoarele caracteristici:

	Sarcinile în baie		
	5 000 A	6 000 A	7 000 A
Densitatea de curent la catod, A/m^2	415	500	580
Temperatura electrolitului, °C	85	90	92
Tensiunea (medie) în baie, V	3,28	3,35	3,45
Randament energetic, %	66	65	64
Concentrația soluției de hidroxid de sodiu, g/l	135	135	135
Durata de serviciu a anozilor, luni	20	15	12
Durata de serviciu a diafragmei, luni	8	7	5
Suprafața ocupată (ținînd seama și de locurile de trecere) la 1 000 A, m^2	1,5	1,25	1,07

La o sarcină de 10 000 A, tensiunea în electrolizor este de circa 3,75 V, iar suprafața ocupată (la 1 000 A) are, în total, 0,75 m^2.

Din aceste date rezultă că, prin suprafața mică ocupată, cît și prin utilizarea energiei, acest electrolizor este superior celorlalți electrolizori descriși.

Aspectul exterior al instalației de electrolizori cu diafragma depusă este redat în fig. 259. Între două rînduri de electrolizori ale fiecărei grupe sînt montate, pe suporți, colectoarele de hidrogen și de clor. Conductele pentru alimentarea electrolizorului cu soluție proaspătă de clorură de sodiu și pentru evacuarea soluției alcaline sînt montate pe pardoseală (la locurile de trecere dintre rînduri).

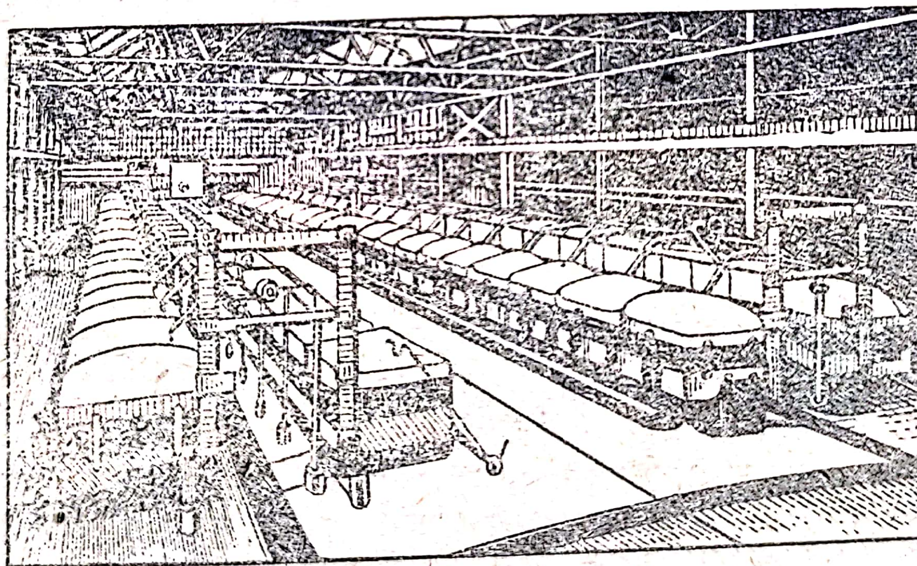


Fig. 259. Vedere exterioară a instalației de electrolizori cu diafragmă depusă

Electrolizori cu diafragmă orizontală. Electrolizorii cu diafragmă orizontală funcționează conform principiului stratificării naturale a electrolitului după densitate, deci, cu scăderea treptată a concentrației soluției alcaline, de la catod spre anod. Montarea diafragmei între anodul și catodul orizontal permite să se evite pătrunderea hidrogenului din spațiul catodic în spațiul anodic, cum și să se oprească trecerea soluției alcaline de la catod spre anod, prin convecție. Acest fel de montare favorizează, de asemenea, stratificarea electrolitului și apropierea de catod a zonei de neutralizare.

Avantajele electrolizorilor de acest tip față de ceilalți electrolizori constă în sarcina lor înaltă (12 000 A și chiar mai mult), în bunele carac-

teristici electrice, în uşurinţa deservirii şi în conţinutul foarte mic în oxicloruri al soluţiei alcaline.

Dintre dezavantajele acestor tipuri de electrolizori fac parte dimensiunile lor mari şi, prin urmare, necesitatea unei mari suprafeţe a secţiei, sensibilitatea la funcţionarea cu întreruperi, forma relativ complicată a anozilor, costul ridicat al electrolizorului însăşi etc. Într-o anumită măsură, aceste dezavantaje explică răspîndirea mult mai redusă a acestor electrolizori, în comparaţie cu electrolizorii, cu diafragmă verticală.

Electrolizori cu catod de mercur. La fabricarea pe cale electrolitică a clorului prin procedeul cu catod de mercur (v. pag. 591), se utilizează electrolizori cu catod de mercur montat orizontal, electrolizori în formă de disc, cu catodul vertical, rotativ de mercur, electrolizori cu cadru etc. Cei mai utilizaţi sînt electrolizorii cu catod orizontal de mercur.

Secţiunea schematică a acestor electrolizori este reprezentată în fig. 260. Baia constă din două părţi separate: electrolizorul *1* şi baia de descompunere *2*. Corpul electrolizorului este confecţionat din grinzi late în formă de U. Pereţii laterali ai electrolizorului sînt din oţel, cauciucaţi, iar fundul — din oţel. Mercurul curge direct pe fundul de oţel. Electrolizorul se închide cu capace de oţel, cauciucate, prinse cu buloane. Baia destinată descompunerii amalgamului este din oţel, în formă de albie; ea are aceeaşi lungime ca şi electrolizorul, fiind dispusă paralel cu el. Anozii de grafit *3* sînt montaţi la distanţă de 6—10 mm de fundul electrolizorului. Datorită unei slabe înclinări a electrolizorului, mercurul curge într-un strat subţire, pe fundul lui. Paralel cu mercurul circulă soluţia de clorură de sodiu supusă electrolizei (305—310 g NaCl/l).

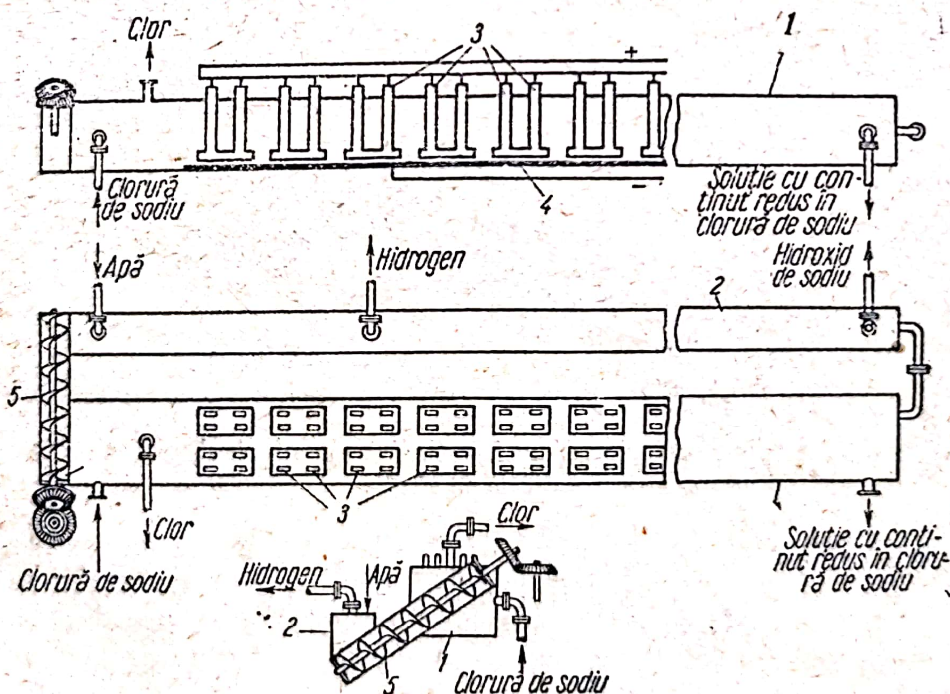


Fig. 260. Electrolizor cu catod de mercur:
1 — electrolizor; *2* — baia de descompunere; *3* — anozi; *4* — catod de mercur; *5* — elevator pentru mercur

Clorul format la anozi se evacuează din electrolizor; sodiul, care se depune la catod (de mercur), formează cu acesta un amalgam. Datorită diferenţei de nivel, amalgamul de sodiu din electrolizor curge în baia de

descompunere. Soluția de NaCl nedescompusă, care se scurge din electrolizor, după ce a fost eliberată de clor trece la saturare, după care se reîntoarce în electrolizor. Datorită descompunerii, cu apă fierbinte, a amalgamului de sodiu, în baia de descompunere se formează: hidroxid de sodiu, hidrogen și mercur. Hidroxidul de sodiu este evacuat din baia de descompunere printr-o țeavă situată în apropierea intrării mercurului în baia de descompunere. Mercurul, curgînd pe fundul băii de descompunere, intră în elevatorul *5*, cu ajutorul căruia este transvazat în mod continuu în electrolizorul *1*. În felul acesta, mercurul circulă continuu între electrolizor și baia de descompunere.

Tensiunea în baie este 3,8—4,5 V, randamentul în curent este de 94—96%, conținutul în NaOH este pînă la 700 g/l, impuritățile de hidrogen ale clorului — de 0,2—0,4%, iar cele de bioxid de carbon de 0,3%.

Dimensiunile acestor electrolizori sînt diferite și depind de capacitatea lor de producție și de densitatea de curent. Electrolizorul cu sarcina de 10 000 A are lungimea de 12,5 m și lățimea de 1,2 m; la o sarcină de 15 000 A, lungimea electrolizorului este de 15—16 m, lățimea — de 1,2 m etc. În prezent, electrolizorii cu catod de mercur funcționează cu o sarcină de 10 000—50 000 A. Densitatea de curent în diferiții electrolizori variază de la 2 000 pînă la 3 000 A/m². Cantitatea de mercur care circulă în electrolizori, în funcție de sarcină, variază de la 700 pînă la 1 300 kg.

Aspectul exterior al electrolizorului cu catod de mercur este reprezentat în fig. 261, iar sala de electroliză — înzestrată cu electrolizori cu catod de mercur — în fig. 262.

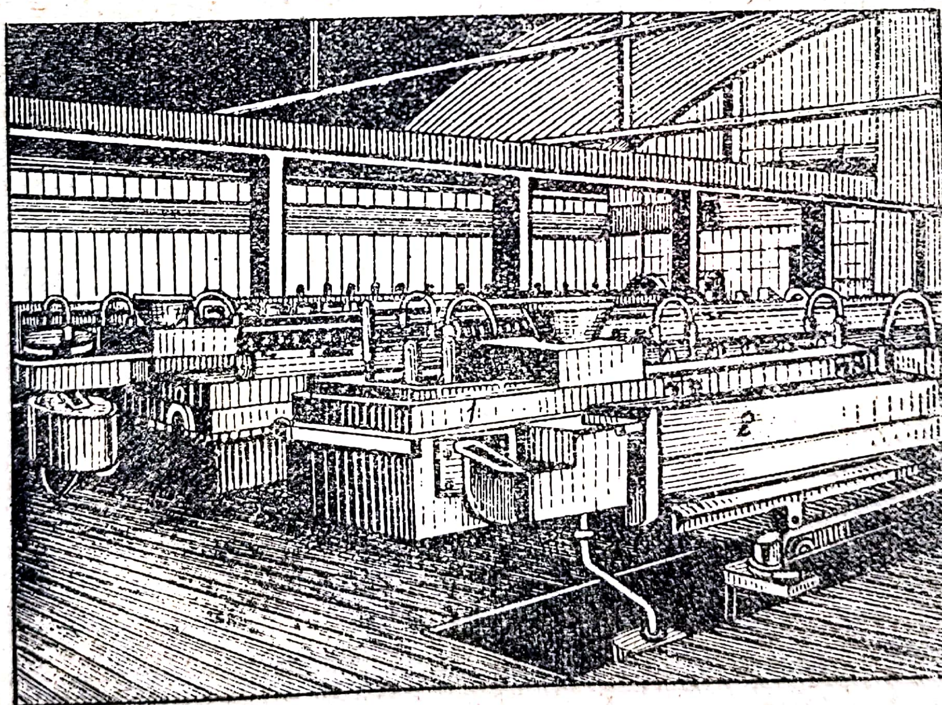


Fig. 261. Aspectul exterior al electrolizorului cu catod de mercur:
1 — electrolizor; *2* — baie de descompunere

Perfecționarea electrolizorilor cu catod de mercur are loc pe calea măririi capacității lor de producție, a scăderii tensiunii de regim, a măririi suprafeței catodului de mercur prin folosirea discurilor rotative, a micșorării cantității necesare de mercur, a reducerii suprafeței etc. Pentru funcționarea normală și fără întreruperi a acestor electrolizori, este necesară purificarea chimică minuțioasă a saramurii, de impuritățile dăunătoare.

Comparaţia procedeelor de electroliză. Electrolizorii cu catod de mercur, în comparaţie cu cei cu diafragmă, prezintă atît avantaje, cît şi dezavantaje. Dintre avantajele electrolizorilor cu mercur face parte posibilitatea de a obţine soluţii alcaline de patru-şase ori mai concentrate decît în electrolizorii cu diafragmă; soluţia alcalină este aproape complet lipsită de cloruri, nu mai trebuie concentrată şi poate fi folosită direct într-o serie de industrii (de exemplu, la fabricarea lînii artificiale, la fabricarea săpunului etc.). Clorul gazos se obţine cu o concentraţie mare (pînă la 98% Cl_2).

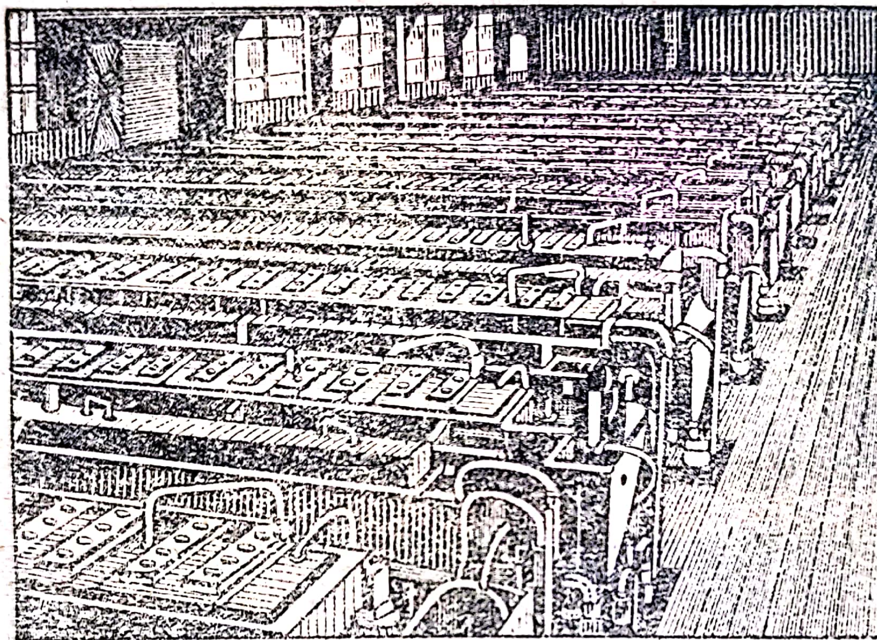


Fig. 262. Sala de electroliză cu electrolizori cu catod de mercur

Dezavantajele procedeului cu catod de mercur sînt: consum mai mare de energie electrică (în comparaţie cu procedeul cu diafragmă), datorit potenţialului mai mare de separare a sodiului pe mercur, decît a hidrogenului pe oţel; investiţii de capital mult mai mari, pentru obţinerea mercurului, costisitor, atunci cînd electrolizorul trebuie umplut pentru prima dată; pierderi mici, însă inevitabile, de mercur, în procesul de producţie (1—1,5%, raportat la cantitatea totală, anuală); complexitatea construcţiei băilor şi costul lor mare; condiţii vătămătoare de muncă, din cauza pătrunderii vaporilor de mercur în atmosferă etc.

Dezavantajele enumerate explică răspîndirea mult mai mică a procedeului cu mercur în comparaţie cu acela cu diafragmă. Procedeul cu mercur este mult mai puţin răspîndit, din cauza succeselor care s-au realizat în ultimul timp în ceea ce priveşte îndepărtarea impurităţilor (în special clorura de sodiu) din soluţiile alcaline obţinute în electrolizorii cu diafragmă.

Schema tehnologică de fabricaţie

Fabricaţia electrolitică a clorului şi a alcaliilor cuprinde, de obicei, următoarele operaţii:

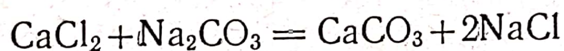
1. Prepararea şi purificarea soluţiei de clorură de sodiu (a saramurii).
2. Electroliza.

3. Uscarea și lichefierea clorului.
4. Evaporarea soluției alcaline diluate și, uneori, și topirea, în scopul obținerii hidroxidului de sodiu solid.

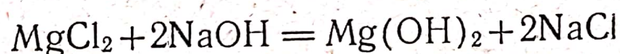
Schema tehnologică de fabricare a clorului și a hidroxidului de sodiu prin procedeul cu diafragmă este redată în fig. 263.

Clorura de sodiu se descarcă din vagoanele de cale ferată în depozitele *) de sare. În depozit, cu ajutorul vagonetelor, sarea se aduce spre elevator, care alimentează un rezervor de dizolvare *1*, în care, în același timp cu sarea, intră și apa. Trecînd prin stratul de sare, apa se saturează și este evacuată din rezervorul *1* sub forma de soluție concentrată (305—310 g NaCl/l) care, cu ajutorul pompei centrifuge, se transvazează în rezervorul *2*, unde este purificată de ionii Ca^{++} și Mg^{++}. Această purificare se face adăugîndu-se cantitățile necesare de soluții de hidroxid și de carbonat de sodiu **).

La purificarea soluției de clorură de sodiu (saramura) au loc următoarele reacții:



$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaCl$$



$$MgCl_2 + 2NaOH = Mg(OH)_2 + 2NaCl$$

Precipitatele insolubile de $CaCO_3$, de $Mg(OH)_2$ etc., formate la decantare, se depun pe fundul rezervorului *2*, după care soluția se pompează, cu o pompă, prin filtrul vertical *3*, în rezervorul *4*, în care se trimite și acid clorhidric, pentru neutralizarea alcalinității reziduale. Soluția neutră, sau slab alcalină, de clorură de sodiu, se transvazează în rezervorul *5*, apoi în rezervorul de presiune *6*, de unde, prin curgere naturală, este introdusă în schimbătorul de căldură *7*, în care se preîncălzește, cu abur indirect, la 70...80 °C. Soluția încălzită, trecînd prin aparatul pentru menținerea nivelului constant *8*, se distribuie în toți electrolizorii *9*.

La trecerea soluției de sare prin electrolizori, o parte din clorura de sodiu se descompune, sub acțiunea curentului electric continuu. Soluția alcalină din electrolizori, conținînd clorură de sodiu nedescompusă, se scurge, prin țevi de oțel, în rezervoarele *10*, de unde, cu ajutorul unor pompe centrifuge, este pompată spre concentrare.

Clorul umed care se obține în electrolizori, avînd temperatura de 50...70 °C, intră în colectorul comun de material ceramic și apoi trece în turnul cu umplutură *11*, în care se răcește la temperatura obișnuită, prin stropire directă cu un curent de apă rece. La răcire se condensează circa 60% din umiditatea din gaz. Pierderile de clor prin dizolvare în apă sînt, relativ, mici.

Uscarea finală a clorului se realizează prin trecerea lui prin două turnuri de uscare *12*, legate în serie, cu umplutură din inele de material ceramic. Turnurile sînt stropite cu acid sulfuric concentrat (95—96%), pompat cu pompe centrifuge. Acidul de stropire se răcește, în prealabil, în răcitoarele *13*. Turnurile funcționează conform principiului contracurentului, adică

---

*) Există uzine care nu lucrează cu materie primă adusă de la distanță, ci cu soluții naturale care se obțin direct pe teritoriul uzinii sau în apropierea ei.

**) Dacă în soluție există o cantitate mare de ionii SO_4^{--} (de exemplu 3—4 g/l, în saramurile naturale) ei se îndepărtează prinnii, adăugînd soluției clorură de bariu, care leagă ionii SO_4^{--} sub formă de $BaSO_4$.

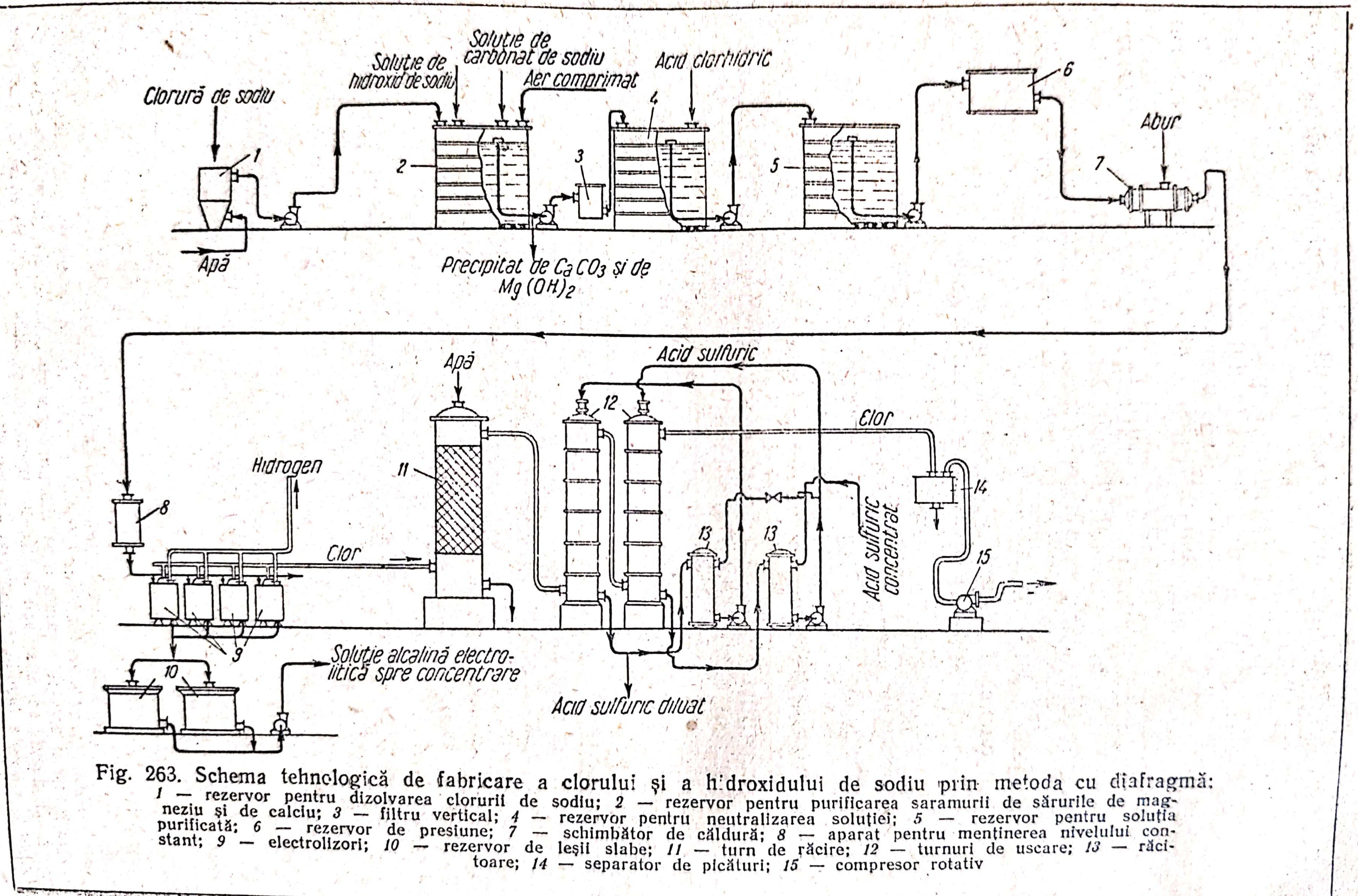


Fig. 263. Schema tehnologică de fabricare a clorului și a hidroxidului de sodiu prin metoda cu diafragmă:
1 — rezervor pentru dizolvarea clorurii de sodiu; *2* — rezervor pentru purificarea saramurii de sărurile de magneziu și de calciu; *3* — filtru vertical; *4* — rezervor pentru neutralizarea soluției; *5* — rezervor pentru soluția purificată; *6* — rezervor de presiune; *7* — schimbător de căldură; *8* — aparat pentru menținerea nivelului constant; *9* — electrolizori; *10* — rezervor de leșii slabe; *11* — turn de răcire; *12* — turnuri de uscare; *13* — răcitoare; *14* — separator de picături; *15* — compresor rotativ

acidul sulfuric cel mai concentrat circulă în ultimul turn, în sens invers cu clorul cu umiditatea cea mai redusă. După un timp oarecare de recirculare, realizată cu pompe centrifuge, acidul sulfuric epuizat (conținînd circa 78% H_2SO_4) se scoate din circuit.

La ieșirea din ultimul turn, clorul, trecînd prin separatorul de picături *14*, pentru separarea picăturilor de acid sulfuric, antrenate, este dirijat la lichefiere cu ajutorul compresorului rotativ *15*, sau este livrat consumatorului.

Hidrogenul este aspirat din electrolizori cu ajutorul unui ventilator special și, prin țevi de oțel, trece direct în secțiile consumatoare.

Curentul electric continuu, necesar pentru efectuarea electrolizei, se obține de la o substație de redresare, învecinată cu secția de clor, în care se află instalat un motor generator și redresori de contact sau cu mercur.

Consumuri specifice. In funcție de procedeul de electroliză, de condițiile de conducere a procesului, de construcția electrolizilor, etc., consumurile specifice pot fi foarte variate. De aceea, se dau mai jos consumurile specifice principale pentru 1 t de clor (brut) obținut prin procedeul cu diafragmă și care trebuie considerate orientative.

Pentru 1 t de clor gazos (brut) se consumă:

Clorură de sodiu, t	1,7—1,8	Diafragmă de azbest, kg	2
Energie electrică, kWh	2 700—2 800	Apă, m³	4—5
Electrozi de grafit, kg	8	Abur, t	0,75—1

Consumul de energie electrică pentru 1 t de hidroxid de sodiu (100%) reprezintă 2 500—2 600 kWh.

4. PRELUCRAREA CLORULUI ELECTROLITIC

Clorul gazos obținut prin electroliză nu poate fi livrat uzinelor în această formă. El trebuie să fie lichefiat sau prelucrat pe loc, în acid clorhidric, în oxicloruri, sau în derivați organici clorurați.

Lichefierea clorului

Clorul lichid este un lichid uleios, de culoare verzuie închisă; în condiții normale fierbe la —34,6 °C. Prin răcire la —101,5 °C, clorul lichid congelează. La 15 °C, clorul lichid are greutatea specifică de 1,4256 g/cm³.

Clorul lichid este folosit la decolorarea țesăturilor, a hîrtiei, a celulozei, la prepararea unor derivați organici clorurați, folosiți ca solvenți etc. Mici cantități de clor lichid se folosesc la sterilizarea apelor potabile, la clorurarea minereurilor și în alte scopuri.

In unele fabricații, de exemplu la decolorarea hîrtiei, a celulozei etc., în locul clorului lichid se mai folosește și clorura de var. Deși clorura de var este un produs relativ ieftin, totuși, în comparație cu ea, clorul lichid prezintă avantaje importante în ceea ce privește economia la transport, în special la distanțe mari. In cazul clorurii de var, la 1 t de clor activ revin 1,6 pînă la 2 t de balast (fără a se considera ambalajul), în timp ce la folosirea clorului lichid nu există balast, iar greutatea ambalajului reprezintă 0,5—0,9 t la 1 t de clor. Larga răspîndire a clorurii de var se explică prin marea ușurință (în comparație cu clorul lichid) de a o ambala în cantități mici și a ușurinței transportului. In timpul depozitării, clorura de var pierde repede clorul activ, în special în timp călduros și, prin aceasta, se depreciază. Acest fel de pierderi nu se produc la păstrarea clorului lichid în ambalaj ermetic. Atunci cînd consumatorul de clor se află la mari distanțe de locul de producție, cel mai bun mijloc de transport al unor cantități mari de clor este transportul în stare lichidă, în cisterne de cale ferată.

Avantajele menționate mai sus explică, în mare măsură, creșterea rapidă a producției de clor lichid, în majoritatea țărilor. In anul 1946, circa 70% din producția mondială de clor a fost lichefiată.

Clorul a fost lichefiat pentru prima oară de către Faraday, în anul 1823. Dezvoltarea pe scară industrială largă a procesului de lichefiere a clorului a început înainte de primul război mondial.

Clorul lichid, lipsit de umiditate, la fel ca și clorul gazos, uscat, nu acționează asupra oțelului; în prezența umidității, însă, îl corodează puternic. De aceea, înainte de lichefiere, clorul gazos se usucă cu acid sulfuric, pînă la un conținut în apă de 0,02—0,06%.

Clorul face parte din gazele care se lichefiază ușor (punctul critic 143,9 °C, presiunea critică 76,1 ata, greutatea specifică la punctul critic 0,574 g/cm³). Lichefierea clorului se poate executa la temperaturi obișnuite și chiar la temperaturi ridicate. La ridicarea temperaturii de lichefiere a clorului gazos, trebuie mărită și presiunea, în mod corespunzător.

Variația presiunii vaporilor de clor lichid în funcție de temperatură este redată mai jos:

Temperatura, °C	Presiunea vaporilor, ata	Temperatura, °C	Presiunea vaporilor, ata
−50	0,46	15	5,75
−34,6	1,00	20	6,62
−20	1,83	25	7,63
−10	2,62	30	8,75
0	3,66	40	11,50
+5	4,25	50	14,70
10	4,96		

Procedeele de lichefiere. Transformarea clorului gazos în clor lichid se poate realiza prin trei procedee:

1) prin comprimare, fără răcire;
2) prin răcire fără comprimare;
3) prin procedeul combinat, cu folosirea unor presiuni joase și a unei răciri slabe.

Pentru obținerea clorului lichid prin primul procedeu, clorul gazos 96—98% trebuie comprimat într-un compresor cu două etaje, la 9—10 ata. Avantajele acestui procedeu constau în: utilaj relativ simplu (lipsa unei instalații speciale de răcire), consum redus de energie electrică, nu necesită izolarea conductelor etc. Dezavantajele procedeului constau în faptul că, compresorul de clor, cu două etaje, calculat pentru o presiune de 9—10 ata, este complicat și are un preț mare de cost; necesitatea unei concentrații mari a clorului gazos (cel puțin 96%), la un conținut de maximum 1% hidrogen și de 0,01% apă. Cu toate acestea, metoda de lichefiere a clorului cu utilizarea presiunii și fără răcire a fost realizată cu succes în industria clorului și există toate motivele pentru dezvoltarea ei ulterioară.

Avantajele celui de al doilea procedeu, care se bazează pe răcire fără comprimare, constau în: lipsa presiunii în conductele de legătură; coeficientul mare de lichefiere a clorului *); lipsa pierderilor de clor datorită neetanșeității etc. Dintre dezavantaje trebuie menționate: necesitatea unui utilaj scump (instalație frigorifică ce asigură o temperatură pînă la —50 °C, compresor special pentru admisia clorului gazos), cum și necesitatea unei izolații a conductelor. Acest procedeu de lichefiere a clorului este puțin răspîndită in industrie.

In procedeul combinat se folosesc presiuni de 3—4 ata și răcirea la temperatura de —10 ... —15 °C. Presiunea joasă și folosirea unor temperaturi care pot fi ușor atinse cu

* Coeficientul de lichefiere este raportul dintre cantitatea de clor trecută în stare lichidă și cantitatea totală supusă lichefierii. Cu cît concentrația clorului lichefiat este mai mare, celelalte condiții rămînînd neschimbate, cu atît coeficientul de lichefiere este mai mare.

ajutorul instalaţiilor frigorifice cu amoniac, fac ca acest procedeu să fie folosit cu uşurinţă în exploatare, chiar dacă aparatura este mai complicată.

Schema tehnologică de lichefiere a clorului prin procedeul combinat. Clorul supus lichefierii trebuie să fie cît mai pur posibil; în caz contrar, coeficientul de lichefiere scade mult. Compoziţia clorului supus lichefierii variază în limitele (%):

Cl_2	95—98
CO_2	0,5—1,0
H_2	0,1—0,5
H_2O	0,02—0,06

Schema tehnologică de fabricare a clorului lichid este reprezentată în fig. 264. Clorul uscat (cu umiditate de maximum 0,06%, în greutate) este admis, prin rezervorul tampon *1*, în compresorul cu două etaje *2*, în care este comprimat la 3—4 ata; clorul gazos, comprimat, trece prin separatorul de picături *3* şi intră în serpentina condensatorului *4*, în care, răcindu-se la —10...—15 °C, se lichefiază. Clorul lichid este introdus în vasul de măsură *5*, de unde este transvazat în cisterne de cale ferată (nu se arată pe figură), sau în butelii standard *6*, sau este trimis în rezervoarele de depozitare *7*.

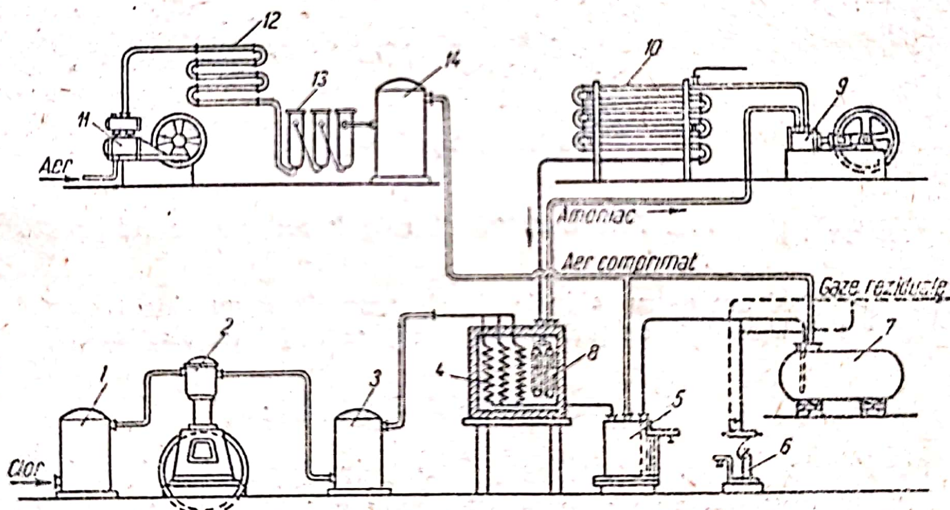


Fig. 264. Schema de fabricare a clorului lichid:

1 şi *14* — vase tampon; *2* — compresor de clor; *3* — separator de picături; *4* — condensator; *5* — vas de măsură; *6* — butelie de clor; *7* — rezervor de clor; *8* — evaporator; *9* — compresor de amoniac; *10* — condensator de amoniac; *11* — compresor de aer; *12* — răcitor; *13* — baloane de uscare

Partea de clor gazos nelichefiată în condensator, conţinînd urme de aer, de hidrogen şi de bioxid de carbon este utilizată la fabricarea clorurii de var, a diclor-etanului sau în alte scopuri.

Transvazarea clorului lichid, din rezervor în ambalaj, se face cu aer uscat, în prealabil comprimat la 10—12 ata în compresorul *11*.

Pentru răcirea şi condensarea clorului se utilizează un vas umplut cu soluţie de clorură de sodiu sau de calciu, în care sînt cufundate două serpentine: într-una din ele (*4*) se condensează clorul, iar în cealaltă (*8*) se evaporă amoniac lichid. Acesta din urmă, prin evaporare, răceşte soluţia la temperatura necesară. Amoniacul gazos este aspirat şi comprimat cu compresorul *9*, iar după răcire este transformat din nou în amoniac lichid, în condensatorul *10*, şi apoi este pompat în serpentinele vasului, în care se

evaporă. În acest fel se realizează circulația permanentă a amoniacului în instalație.

Clorul lichid pus în comerț trebuie să conțină minimum 99,5% (în volum) clor și maximum 0,06% (în greutate) umiditate.

Depozitarea și transportul clorului lichid. Clorul lichid se depozitează și se transportă în butelii de oțel cu capacitatea de 24 sau de 40 l și în cisterne de cale ferată. Butelia de 24 l, standardizată în U.R.S.S., este reprezentată în fig. 265. În fiecare decimetru cub de capacitate se introduc maximum 1,25 kg de clor lichid, adică de fiecare kilogram de clor lichid trebuie să revină minimum 0,8 l de volum interior al buteliei. Buteliile sînt supuse încercării hidraulice la presiunea de 60 at.

Cisternele de cale ferată (fig. 266) pentru transportul clorului lichid au capacitatea de 15, de 28, de 38 și de 50 t. Ele se încearcă la presiunea de 30 at. Cisterna este înzestrată cu o supapă de siguranță, calculată pentru presiunea de 15 at. La exterior, cisternele sînt acoperite cu un strat izolant de 100—125 mm, peste care este montat un înveliș din tablă de oțel. Capacul domului are patru robinete și este acoperit cu un clopot special. Două din aceste robinete sînt înzestrate cu țevi care ajung pînă la fundul cisternei.

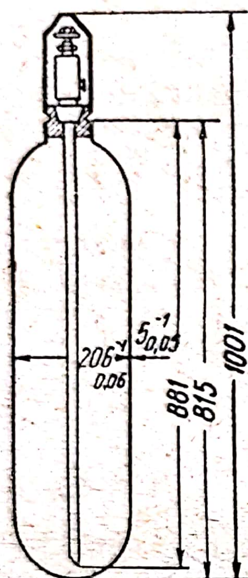
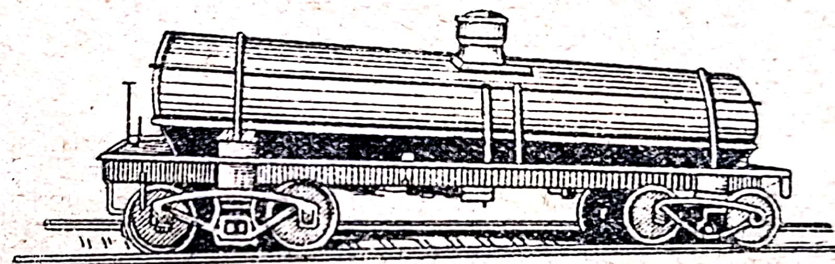


Fig. 265. Butelie pentru clor lichid


Fig. 266. Cisternă de cale ferată pentru transportul clorului

Sinteza acidului clorhidric

Din produsele gazoase rezultate la electroliza soluțiilor de cloruri — clorul și hidrogenul — se poate obține, prin sinteză directă, acid clorhidric gazos și, prin absorbția lui în apă, soluție de acid clorhidric. În timpul primului război mondial, din anii 1914—1918, au început să se prepare, prin sinteză, mici cantități de acid clorhidric gazos și de soluție de acid clorhidric. În prezent, procedeul sintetic constituie modul principal de fabricare a acidului clorhidric. Producția anuală mondială de acid clorhidric de sinteză este evaluată la multe sute de mii de tone. Acidul clorhidric sintetic face parte din sortimentul de produse al majorității fabricilor noi de clor.

Fabricarea acidului clorhidric prin sinteză, din elemente, permite să se folosească hidrogenul obținut, o dată cu clorul, la electroliza soluțiilor apoase ale sărurilor metalelor alcaline și să nu se consume acid sulfuric.

Sinteza acidului clorhidric din clor și din hidrogen pur, cu absorbția ulterioară a HCl în apă distilată, permite să se obțină acid clorhidric pur.

Bazele fizico-chimice ale sintezei. Pe cale sintetică, acidul clorhidric gazos se obține prin arderea hidrogenului într-un curent de clor. Reacția decurge conform relației:



$$H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2HCl + 44\,000 \text{ cal}$$

Constanta de echilibru $K_p = \frac{p^2_{HCl}}{p_{H_2} p_{Cl_2}}$ a acestei reacții reversibile (p = presiunea parțială a componenților) se calculează cu formula:

$$\lg K_p = \frac{9\,554}{T} - 0{,}533 \lg T - 2{,}42$$

în care T este temperatura absolută.

Notînd cu x fracțiunea de acid clorhidric disociat, se obține următoarea relație pentru constanta de echilibru a reacției:

$$K_p = \frac{4\,(1-x)^2}{x^2}.$$

Cunoscînd variația lui $\lg K_p$ în funcție de temperatură, se poate calcula valoarea lui x pentru diferite temperaturi:

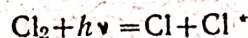
Temperatura, °C	x	Temperatura, °C	x
20	$2{,}95 \cdot 10^{-17}$	1 200	$5{,}23 \cdot 10^{-4}$
400	$4{,}35 \cdot 10^{-8}$	1 700	$3{,}77 \cdot 10^{-3}$
700	$0{,}975 \cdot 10^{-5}$	2 200	$1{,}22 \cdot 10^{-2}$

Din datele indicate rezultă că disocierea în elemente a acidului clorhidric gazos se desfășoară într-un grad vizibil numai la temperaturi foarte înalte, peste 1 700 °C.

Reacția de formare a acidului clorhidric din elemente are loc fără variația volumului, la temperatura de circa 2 400 °C (temperatura flăcării), cu degajarea unei mari cantități de căldură. Efectul termic al reacției crește foarte puțin cu ridicarea temperaturii.

La temperatura obișnuită, în absența razelor de lumină, reacția de formare a acidului clorhidric din elemente, practic, nu are loc. Sub acțiunea luminii puternice sau prin încălzire, reacția se produce cu explozie.

Reacția de formare a acidului clorhidric din elemente este fotochimică, avînd un caracter în lanț. La început, molecula de clor, absorbind o cuantă de lumină, se disociază în atomi:



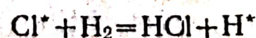
$$Cl_2 + h\nu = Cl + Cl^*$$

în care:

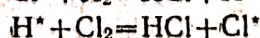
h este constanta lui Plank;

ν — frecvența razelor luminoase (numărul de per/s).

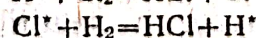
Atomii de clor, excitați, care s-au format, reacționează cu moleculele de hidrogen, formînd acid clorhidric și atomi de hidrogen; atomii de hidrogen reacționează cu moleculele de clor, formînd acid clorhidric și atomi de clor; aceștia din urmă reacționează din nou cu moleculele de hidrogen etc. Ia naștere o reacție în lanț, care se desfășoară conform schemei:



$$Cl^* + H_2 = HCl + H^*$$



$$H^* + Cl_2 = HCl + Cl^*$$



$$Cl^* + H_2 = HCl + H^*$$

Așadar, sub influența luminii are loc formarea rapidă a unui număr mare de molecule de HCl.

În prezența oxigenului, formarea de HCl se încetinește, după cît se pare ca urmare a combinării oxigenului cu hidrogenul atomic; ceea ce provoacă ruperea lanțului. Viteza de reacție depinde de conținutul în oxigen al amestecului gazos.

Variația vitezei de reacție în funcție de conținutul în componenți se poate exprima cu formula empirică:

$$\frac{d[HCl]}{d\tau} = k\,\frac{[Cl_2]^2\,[H_2]}{[O_2]\,\{[H_2] + 0{,}1\,[Cl_2]\}}$$

în care k este constanta vitezei de reacție.

Viteza de reacţie la formarea acidului clorhidric creşte în prezenţa unui catalizator: umiditatea, platina spongioasă, cărbunele de lemn, cuarţul etc. Se ştie că hidrogenul şi clorul absolut uscat nu intră în reacţie, însă, în prezenţa urmelor de umiditate, reacţia devine atît de intensă, încît poate decurge cu explozie.

Schema tehnologică a sintezei. In instalaţiile industriale, pentru a se evita impurificarea acidului clorhidric de clor, sinteza se conduce cu un oarecare exces de hidrogen (3—5%).

Sinteza acidului clorhidric gazos se realizează în mod obişnuit în sobe de contact, cilindrice, verticale, din oţeluri speciale, înzestrate cu arzătoare speciale.

Soba de contact (fig. 267) este formată dintr-un cilindru vertical, din oţel special; înălţimea cilindrului este de 6 m, iar diametrul — de 0,6 m. În partea inferioară a cilindrului intră un arzător special, care constă din două ţevi de oţel, concentrice. Clorul uscat (90—95% Cl_2) intră prin partea inferioară a ţevii interioare, care are un orificiu la partea superioară. Hidrogenul uscat (96—98% H_2) intră prin ţeava exterioară. Clorul şi hidrogenul se combină şi ard cu flacără lungă. Acidul clorhidric gazos care se formează (HCl 85—90%) este evacuat prin partea superioară a sobei, în vederea absorbţiei.

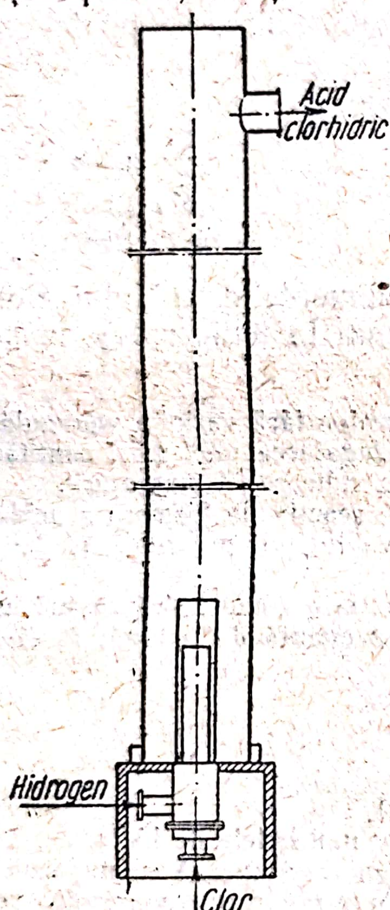


Fig. 267. Sobă de contact pentru obţinerea acidului clorhidric

Capacitatea de producţie a sobelor folosite este foarte variată, fiind de 1—30 t, şi chiar mai mult, de acid clorhidric în 24 h.

Consumul aproximativ de gaze este:

	Pentru 1 t HCl	Pentru 1 t soluţie de acid clorhidric 31%
Clor (100%), t	0,975	0,300
Hidrogen (100%), m³	375	112

Absorbţia în apă a acidului clorhidric. Soluţia de acid clorhidric se obţine prin absorbţia în apă a acidului clorhidric gazos. În acest scop se poate utiliza acidul clorhidric gazos obţinut prin sinteză din clor şi hidrogen, cum şi prin reacţia de dublu schimb dintre clorura de sodiu şi acidul sulfuric (v. pag. 515).

La absorbţia în apă a acidului clorhidric gazos se degajă căldură, care este utilizată pentru obţinerea directă a soluţiilor de acid clorhidric concentrat (prin procedeul de absorbţie adiabatică realizată în turnuri cu umplutură), sau este evacuată prin stropirea cu apă rece a suprafeţei exterioare a vaselor de absorbţie. Primul procedeu de absorbţie a acidului clorhidric, cu utilizarea căldurii de reacţie, este mai perfecţionat. El a fost realizat pentru prima oară în U.R.S.S. pe scară industrială, după propunerea Ing. Gasparian. După acest procedeu, soluţia concentrată de acid clorhidric se obţine prin simpla barbotare a acidului clorhidric gazos prin apă, fără răcirea aparatului sau a lichidului absorbant. Prin dizolvarea acidului clorhidric în apă, temperatura soluţiei de acid clorhidric care se formează se ridică, treptat, şi presiunea vaporilor soluţiei se măreşte. In-

dată ce presiunea vaporilor de acid clorhidric devine egală cu presiunea atmosferică, lichidul începe să fiarbă. În aceste condiții, faza vapori va consta din vapori de apă și de acid clorhidric.

În condiții adiabatice, evaporarea provoacă scăderea temperaturii acidului. Prin urmare, concentrația acidului depinzînd de temperatura la care se realizează absorbția acidului clorhidric gazos, concentrația va începe să crească la introducerea lui în continuare. Așadar, acidul clorhidric concentrat se va forma fără a necesita răcirea lui, deoarece căldura de reacție se va consuma pentru evaporarea apei. Pe măsura concentrării acidului, conținutul în acid clorhidric gazos al vaporilor se va mări, de asemenea. De aceea, la obținerea soluției concentrate de acid clorhidric într-un singur aparat gol, o mare parte din acidul clorhidric gazos rămîne neabsorbită. Acest fenomen nedorit se înlătură efectuînd absorbția acidului clorhidric gazos într-o coloană cu talere sau într-o coloană cu umplutură de dimensiuni relativ mici, care asigură o suprafață de contact suficientă a acidului clorhidric cu apa. În cazul regimului de absorbție, descris (adiabatic), pierderile de acid clorhidric gazos sînt mici, ca urmare a presiunii lui parțiale de vapori foarte mici deasupra acidului clorhidric fierbinte, diluat.

La absorbția gazului obișnuit, care conține 30—50% HCl (exprimat în gaz uscat), acidul clorhidric fierbinte, care iese din instalația de absorbție, are o concentrație suficientă, cum rezultă din datele calculate, redate în tabela 40.

Tabela 40

Concentrația soluției de acid clorhidric la absorbția unor gaze cu conținuturi diferite în acid clorhidric gazos

Conținutul gazului în HCl %	Concentrația acidului, % HCl				
	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
30	33,4	31,8	30,0	28,2	26,2
40	34,3	32,6	30,9	29,1	27,2
50	35,1	33,3	31,6	29,7	27,6

În locul coloanei cu talere, pentru regimul de absorbție a acidului clorhidric în apă, la cald, la unele fabrici se utilizează cu succes aparate cu capacitate mare de producție, confecționate din mase plastice bune conducătoare de căldură, conținînd grafit, rezistente la coroziunea provocată de acidul clorhidric și de vaporii săi. Fiecare aparat de absorbție îndeplinește rolul unui taler „teoretic" al coloanei de absorbție. Din acidul clorhidric gazos obținut în cuptoarele de sulfat, prin procedeul de absorbție adiabatică se obține ușor o soluție de acid clorhidric (care conține 27,5% HCl) corespunzătoare standardului sovietic.

Schemele tehnologice descrise mai jos, de absorbție în apă a acidului clorhidric gazos, cu formarea soluției de acid clorhidric, pot fi realizate independent de faptul dacă gazul este obținut pe cale sintetică — din hidrogen și clor — sau prin descompunerea clorurii de sodiu cu acid sulfuric (v. pag. 515).

Schema de absorbție în apă a acidului clorhidric gazos cu folosirea căldurii de reacție (după principiul absorbției adiabatice) este reprezentată

în fig. 268. În cazul acesta, acidul clorhidric gazos se obţine prin sinteză — din hidrogen şi clor. Acidul clorhidric gazos, evacuat din soba de sinteză 1, se răceşte la 200...250 °C în conducta de gaz 2; el este introdus, pe la partea inferioară, în coloana de absorbţie 3, cu umplutură de inele din material ceramic; în coloana 3, ca urmare a reacţiei gazului cu apa introdusă pe la partea superioară, se formează o soluţie de acid clorhidric. Prin urmare, între gaz şi apă s-a realizat contracurentul. Gazele epuizate, după ce au fost eliberate de urmele de acid clorhidric gazos neabsorbit în turnul final 4, sînt evacuate în atmosferă, cu exhaustorul 5. Soluţia finită de acid clorhidric, avînd temperatura de 70...75 °C, intră în depozit, unde se răceşte la temperatura obişnuită. Într-o astfel de instalaţie se poate obţine o soluţie de acid clorhidric pur, cu un conţinut de 31% HCl şi chiar mai mare.

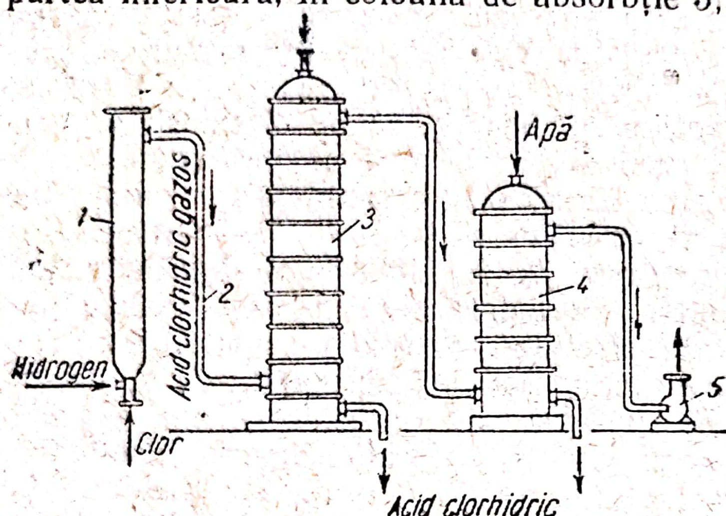


Fig. 268. Schema de fabricare a soluţiei de acid clorhidric sintetic, după principiul absorbţiei adiabatice:
1 — sobă de sinteză; 2 — conductă de gaz, din oţel; 3 — coloana de absorbţie; 4 — coloana finală; 5 — exhaustor

În unele fabrici, care obţin acid clorhidric gazos în special prin procedeul cu clorură de sodiu şi acid sulfuric, s-au mai păstrat instalaţiile de absorbţie cu evacuarea căldurii care se degajă la formarea soluţiei de acid clorhidric. În cazul acesta, acidul clorhidric gazos evacuat din cuptor, avînd temperatura de 425...450 °C, este întîi purificat, eliminîndu-se impurităţile (mici particule de sulfat, ceaţă de acid sulfuric etc.) şi apoi este răcit la 25...30 °C.

Îndepărtarea impurităţilor din gaz se face de obicei într-un turn mic, construit din plăci de gresie sau de granit; acest turn este umplut cu cocs sau cu inele de material ceramic. Acidul clorhidric impur, care se scurge din turn, conţinînd 8—10% acid sulfuric, este un deşeu de fabricaţie. Răcirea acidului clorhidric gazos purificat se face în răcitoare de material ceramic şi în vase de material ceramic montate în serie, stropite la exterior, în timpul verii, cu apă rece.

Din răcitoare, gazele intră în instalaţia de vase de absorbţie, montate în cascadă. Absorbţia acidului clorhidric gazos în apă (sau în acid clorhidric diluat) se realizează în aceste vase prin contact la suprafaţa lichidului. Gazele şi lichidul de absorbţie circulă în contracurent. Lichidul de absorbţie trece din vas în vas prin scurgere naturală, datorită instalării vaselor în cascadă. În felul acesta, la începutul instalaţiei de absorbţie, gazul cel mai concentrat se întîlneşte cu acidul cel mai concentrat, iar la sfîrşitul instalaţiei de absorbţie, gazul diluat se întîlneşte cu acidul cel mai diluat sau cu apă. Gazele neabsorbite, după neutralizarea lor cu soluţie de carbonat de sodiu sau cu lapte de var, sînt evacuate în atmosferă, cu ajutorul pompei de vid.

La absorbţia acidului clorhidric gazos în apă se degajă căldură, care se evacuează fie prin stropirea la suprafaţă, cu apă rece, a vaselor de absorbţie, fie prin răcirea acidului clorhidric lichid în serpentine, legate în serie, cufundate în rezervoare cu apă rece.

Această schemă de absorbţie a acidului clorhidric gazos prezintă dezavantaje foarte mari, dintre care cele mai importante sînt: volumul mare al instalaţiei, coroziunea intensă a aparaturii şi a unor elemente ale clădirii, intensitatea redusă a procesului etc. Aceste dezavantaje se înlătură dacă absorbţia acidului se efectuează fără evacuarea căldurii pe cale artificială (absorbţie adiabatică).

Pentru a se obţine soluţie de acid clorhidric chimic pur se folosesc instalaţii de absorbţie care constau din vase de absorbţie din cuarţ, în formă de S (fig. 269), montate unul deasupra celuilalt, sau din aparate de absorbţie din faolit. Vasele de absorbţie din

cuarț, spre deosebire de cele de material ceramic, rezistă la variații brusce de temperatură fără să crape, de exemplu la trecerea de la răcirea cu aer la răcirea cu apă.

Schema instalației de absorbție compusă din vase de cuarț în formă de S este reprezentată în fig. 270. Acidul clorhidric gazos, în prealabil răcit, obținut prin sinteză, intră, printr-o țeavă, în instalația de absorbție, alcătuită din nouă vase de absorbție *1* în formă de S. Apoi, gazele, care mai conțin acid clorhidric gazos neabsorbit, traversează patru țevi verticale *2*, umplute cu bucăți de cuarț. Țevile verticale sînt racordate la vasele de absorbție în formă de S. Apa pentru absorbția HCl intră pe la partea superioară a instalației de absorbție. Acidul clorhidric finit se evacuează pe la partea inferioară. Se realizează astfel contracurentul între gaz și lichid. Gazele neabsorbite se evacuează din instalație pe la partea superioară. Pentru evacuarea căldurii de absorbție, întreaga instalație este stropită, la exterior, cu apă. Apa utilizată se adună în bazine.

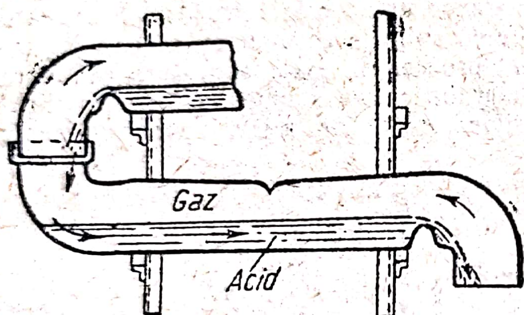


Fig. 269. Vas de absorbție din cuarț, în formă de S

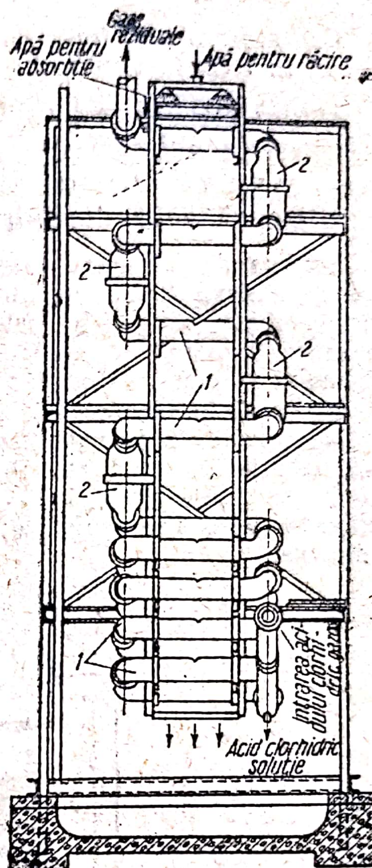


Fig. 270. Schema instalației de absorbție a acidului clorhidric gazos, compusă din vase de absorbție din cuarț, în formă de S:

1 — tuburi din cuarț în formă de S; *2* — țevi verticale cu umplutură de cuarț

Depozitarea și transportul soluțiilor de acid clorhidric. Rezervoarele mici de acid clorhidric se construiesc din plăci de gresie, fierte în gudron, sau din scînduri de pin, în prealabil bine impregnate cu un amestec compus din colofoniu, bitum și gudron; de asemenea, se utilizează rezervoare din lemn sau oțel, căptușite cu cauciuc. In ultimul timp au început să se folosească, cu succes, rezervoare de acid clorhidric lichid, construite din faolit.

Soluția de acid clorhidric se transportă și în damigene de sticlă de 30—40 l, astupate cu dop de argilă și lipite cu chit de argilă. Damigenele, învelite cu paie sau cu talaș, se așază în coșuri împletite.

Cantități mari de soluție de acid clorhidric se transportă în cisterne de oțel cauciucate în interior.

In ultimul timp, acidul clorhidric a început să se păstreze și să se transporte în cisterne obișnuite de oțel, fără nici un fel de căptușeală interioară. Pentru a se preveni coroziunea oțelului, în acid se adaugă unele substanțe organice — inhibitori — care inhibă puternic dizolvarea oțelului de către acid. Acidul care conține pînă la 1% inhibitor dizolvă oțelul de 150—200 de ori mai încet decît acidul lipsit de inhibitor. Probabil că inhibitorul formează pe suprafața metalului o peliculă de protecție, care apără metalul de coroziunea datorită acidului.

Calitățile de soluție de acid clorhidric. Soluția de acid clorhidric tehnic, care se obține prin reacția dintre clorură de sodiu și acid sulfuric, se fabrică în două calități. Calitatea I conține minimum 27,5% HCl. Conținutul în SO_3 al acestei calități de acid clorhidric nu depășește 0,4%; conținutul în fier este de maximum 0,03% iar cel în arsen

este pînă la 0,01%. Calitatea II conţine minimum 27,5% HCl şi maximum 0,6% SO_3. Acidul de ambele calităţi are o culoare slab gălbuie şi nu formează depuneri.

Soluţia de acid clorhidric sintetic tehnic trebuie să aibă un conţinut de minimum 31% HCl. Acidul clorhidric inhibat conţine minimum 20% HCl. Soluţia de acid clorhidric utilizat ca reactiv conţine 35—38% HCl; greutatea specifică la 20 °C este de 1,17—1,19 g/cm³.

Calitatea soluţiei finite de acid clorhidric se verifică prin încercări asupra conţinutului său în HCl, în H_2SO_4, în Fe+Al şi în As.

Acidul clorhidric lichid. Intr-o serie de procese care au un rol important în industria chimică modernă, în special în industria organică de sinteză (prepararea clorurii de etil C_2H_5Cl, a clorurii de vinil $CH_2=CHCl$ etc.) se utilizează acid clorhidric pur, gazos sau lichid.

Schema de fabricare a acidului clorhidric lichid este reprezentată în fig. 271. Din soba de sinteză *1*, din oţel, în care se arde amestecul de hidrogen şi clor, acidul clorhidric fierbinte (94—95%) este introdus în răcitorul *2*, în care se condensează o cantitate mică de soluţie apoasă de acid clorhidric (apa se formează ca urmare a prezenţei oxigenului în clor). Această soluţie apoasă de HCl se separă în separatorul *3*, de unde este evacuată în permanenţă, iar acidul clorhidric gazos umed este introdus, cu ajutorul ventilatorului *4*, în turnul de uscare *5*, stropit cu acid sulfuric concentrat, în care se separă resturile de umiditate. Pînă la acest stadiu al procesului, toată aparatura este construită din aliaje rezistente la acţiunea acidului clorhidric gazos umed. Deoarece acidul clorhidric gazos uscat nu are acţiune corozivă asupra metalelor, restul aparaturii poate fi din oţel.

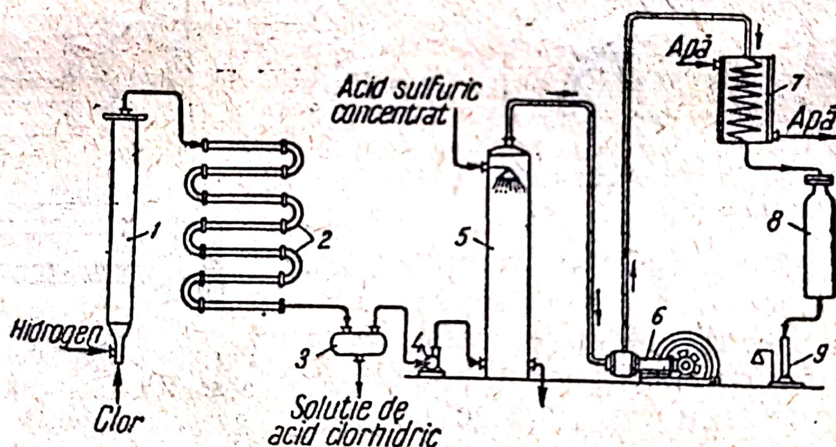


Fig. 271. Schema de fabricare a acidului clorhidric lichid:

1 — sobă de sinteză, din oţel; *2* şi *7* — răcitoare; *3* — separator; *4* — ventilator; *5* — turn de uscare; *6* — compresor; *8* — colector de înaltă presiune; *9* — butelie

Acidul clorhidric gazos uscat se comprimă în compresorul *6* la presiunea de circa 100 at, apoi se condensează în răcitorul cu serpentină *7* (cu răcire cu apă), trecînd în stare lichidă. Din răcitor, acidul clorhidric lichid intră în colectorul de înaltă presiune *8*, din care este introdus în buteliile de oţel *9*. Acidul clorhidric lichefiat are un conţinut de 99,9% HCl.

Utilizarea pe scară industrială a procedeului de obţinere a acidului clorhidric lichid a fost posibilă numai după elaborarea aliajelor necesare construcţiei aparaturii, stabile la acţiunea acidului clorhidric gazos umed. Aceste aliaje sînt cele de crom-nichel, cu adaos de molibden şi de wolfram, cele de crom-nichel cu adaos de molibden şi de antimoniu şi altele.

Fabricarea clorurii de var

Utilizarea şi proprietăţile clorurii de var. Clorura de var, care se formează prin acţiunea clorului asupra varului stins, reprezintă un amestec de substanţe solide. In compoziţia acestui amestec, în funcţie de condiţiile

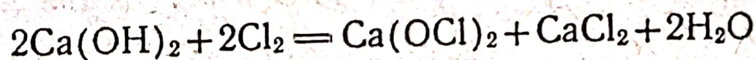
de preparare și de gradul de clorurare, pot intra în diferite proporții: hipocloritul de calciu neutru $Ca(OCl)_2 \cdot 3H_2O$, cum și hipocloriți bazici de calciu — 2/3 bazic $3Ca(OCl)_2 \cdot 2Ca(OH)_2 \cdot 2H_2O$ și bibazic $Ca(OCl)_2 \cdot 2Ca(OH)_2$. În afară de aceste combinații, clorura de var conține $CaCl_2 \cdot Ca(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, hidrați inferiori ai $CaCl_2$ etc.

Pînă nu de mult, clorura de var era utilizată pe scară foarte largă în diferite ramuri ale economiei naționale. Datorită fabricării în cantități mari a clorului lichid și a hipocloriților, rolul clorurii de var în bilanțul total al derivaților clorului s-a redus. Cu toate acestea, producția mondială de clorură de var este evaluată actualmente la multe sute de mii de tone.

În prezent, consumatorii principali ai clorurii de var sînt industria celulozei și a hîrtiei (pentru înălbirea celulozei și a hîrtiei). În afară de aceasta, clorura de var se mai utilizează la obținerea cloroformului, a acetilenei, la rafinarea produselor petroliere etc. În gospodăria urbană, clorura de var se utilizează, împreună cu clorul lichid, la sterilizarea apelor potabile și reziduale, la dezinfectarea closetelor și în alte scopuri. În agricultură, clorura de var se utilizează la combatarea buruienilor și a dăunătorilor plantelor agricole.

Clorura de var este o pulbere albă, uscată, uneori cu nuanță gălbuie, cu miros puternic de clor.

Materiile prime pentru fabricarea clorurii de var sînt clorul gazos și pulbere de var stins $Ca(OH)_2$. Hidroxidul de calciu absolut uscat nu reacționează cu clorul complet lipsit de umiditate: clorul este numai absorbit de var. La formarea clorurii de var prin absorbția clorului de către varul stins, în stare de pulbere, pentru fiecare kilogram de clor absorbit se degajă circa 250 kcal. La clorurarea varului în prezența unui exces de apă, se formează hipoclorit și clorură de calciu. Procesul are loc conform relației totale:



$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$

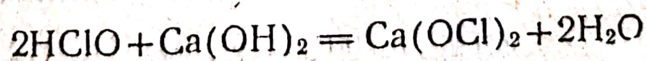
În condiții industriale, se supune clorurării pulbere de var stins, cu o umiditate pînă la 1%; clorul gazos, diluat cu aer, utilizat în acest scop, conține, de asemenea, o oarecare cantitate de apă.

Reacțiile se succed în ordinea următoare. La început, clorul este hidrolizat de apa conținută în pulberea de var stins, cum și de cea aflătoare în însăși clorul gazos:

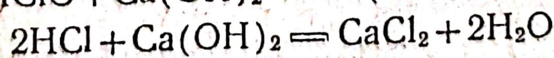


$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO + HCl$$

Acidul hipocloros și acidul clorhidric, care se formează în acest caz, sînt neutralizați cu var stins:



$$2HClO + Ca(OH)_2 = Ca(OCl)_2 + 2H_2O$$



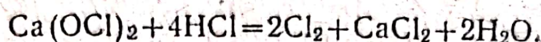
$$2HCl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O$$

Apa, care se separă la neutralizarea cu var a acizilor, hidrolizează noi porțiuni de clor, din care cauză acizii care se formează sînt neutralizați de către noi porțiuni de var. Astfel, procesul de clorurare cuprinde, treptat, mase noi de var, însă nu ajunge pînă la capăt, adică pînă la transformarea întregii cantități de hidroxid de calciu în hipoclorit și în clorură de calciu. Hipocloritul și clorura de calciu, care se formează, reacționează cu excesul de var, care încă nu a reacționat, astfel că se obțin compuși intermediari.

Clorura de var este, de fapt, un amestec alcătuit dintr-o serie de acești compuși intermediari.

Proprietățile de decolorare și de dezinfecție ale clorurii de var se apreciază prin conținutul ei în clor „activ". Prin clor „activ" se înțelege capacitatea de decolorare a compusului dat, exprimată în cantitatea echivalentă de clor.

Conținutul cantitativ în clor activ dintr-un produs se determină prin acțiunea acidului clorhidric asupra produsului. Prin reacția dintre acidul clorhidric și hipocloritul de calciu se degajă clor liber:



$$Ca(OCl)_2+4HCl=2Cl_2+CaCl_2+2H_2O.$$

Din această relație rezultă că o moleculă de hipoclorit de calciu este echivalentă cu două molecule de clor activ. Pornind de la aceasta, pentru a se determina conținutul în clor activ al unui anumit produs chimic, se poate folosi următoarea formulă:

$$a=\frac{2n\cdot A\cdot 100}{M}$$

în care:

a este conținutul în clor activ;
2 — coeficientul care arată că o moleculă de $Ca(OCl)_2$ este echivalentă cu două molecule de clor;
n — numărul de atomi de clor activ;
A — greutatea atomică a clorului;
M — greutatea moleculară a sării.

Folosind această relație, se poate determina conținutul teoretic în clor activ al hipocloritului de calciu $3Ca(OCl)_2\cdot 2Ca(OH)_2\cdot 2H_2O$:

$$a=\frac{2\cdot 6\cdot 35{,}5\cdot 100}{613}=69{,}5\%.$$

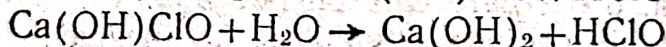
În produsul tehnic corespunzător, datorită prezenței diferitelor impurități, conținutul în clor activ nu depășește 50—60%.

Clorura de var, astfel cum se obține industrial, conține 28—36% clor „activ".

În mediu apos, descompunerea hipocloriților de calciu nestabili, care intră în compoziția clorurii de var, are loc conform relațiilor:



$$Ca(OCl)_2+H_2O \rightarrow Ca(OH)ClO+HClO$$



$$Ca(OH)ClO+H_2O \rightarrow Ca(OH)_2+HClO$$

Acidul hipocloros, care se formează, este un oxidant puternic, ce se utilizează în procesele de înălbire, de degazare și de dezinfecție. Sub acțiunea luminii solare directe, sau în prezența unor substanțe ușor oxidabile, cum și în prezența sărurilor unor anumite metale (de exemplu, a sărurilor de Co, de Ni, Mn, Fe etc.), acidul hipocloros se descompune, practic, în întregime, conform relației:



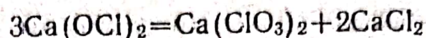
$$HClO=HCl+O.$$

Clorura de var este un produs nestabil, care pierde, relativ ușor, clorul ei „activ".

Stabilitatea clorurii de var, adică capacitatea de a-și păstra clorul activ în decursul unui timp îndelungat, depinde de numeroase condiții: de conținutul ei în clorură de calciu și apă, de temperatură, de existența impurităților care intră în compoziția hidroxidului de calciu și a clorului etc. Cu cît clorura de var finită conține o cantitate mai mare de clorură de calciu, de apă, de impurități constînd din săruri ale metalelor și cu cît temperatura la care este păstrată este mai ridicată, cu atît stabilitatea ei este mai mică, respectiv cu atît mai repede își pierde clorul activ. Prin păstrare la aer, sub cerul liber, clorura

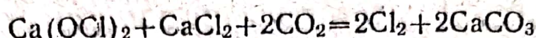
de var se descompune, treptat, sub influența umidității și a bioxidului de carbon, cu formare de clor și de carbonat de calciu.

Hipocloritul de calciu, care intră în compoziția clorurii de var, se descompune datorită acțiunii catalitice a bioxidului de carbon și a umidității din aer, probabil conform schemei următoare:

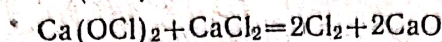


$$3Ca(OCl)_2 = Ca(ClO_3)_2 + 2CaCl_2$$

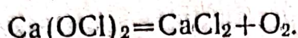
Pierderea de clor activ se produce, de asemenea, și conform relațiilor:



$$Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2CO_2 = 2Cl_2 + 2CaCO_3$$



$$Ca(OCl)_2 + CaCl_2 = 2Cl_2 + 2CaO$$



$$Ca(OCl)_2 = CaCl_2 + O_2.$$

In prezența umidității și la temperatură ridicată, procesul de descompunere a clorurii de var, cu pierderea clorului activ, se accelerează.

Descompunerea clorurii de var se produce lent în cazul cînd ea este păstrată în condiții obișnuite. Prin încălzirea rapidă, descompunerea are loc conform ultimei relații, cu degajare de oxigen, iar la temperatura de peste 150 °C este însoțită de explozie. Unele amestecuri de clorură de var cu substanțe organice se pot aprinde și la temperaturi sub 100 °C și se pot distruge complet. De aceea, pătrunderea de substanțe organice în clorură de var poate duce la descompunerea ei rapidă. Intr-o clorură de var de calitate bună, păstrată în condiții sigure, clorul activ scade, de obicei, cu 5—10% în cursul unui an.

Fabricarea clorurii de var. Dificultatea principală la fabricarea clorurii de var constă în reactivitatea redusă dintre substanța solidă, adică pulberea de hidroxid de calciu, și clorul gazos. Viteza acestei reacții eterogene se poate accelera prin mărirea suprafeței de contact a reactanților. Acest lucru se realizează prin reînnoirea suprafeței de contact a reactanților, obținută prin amestecarea continuă a hidroxidului de calciu stins, în pulbere.

In trecut, în condiții industriale, clorura de var se fabrica în camere de plumb, cu capacitate mică de producție și cu funcționare periodică, care necesitau o cantitate mare de muncă manuală; ulterior, ea s-a fabricat în aparate cilindrice mecanice, cu funcționare continuă, cu agitator. Dintre dezavantajele aparatelor cilindrice cu agitator, trebuie menționate capacitatea lor mică de producție, necesitatea de a curăți frecvent agitatorul de clorură de var lipită, consumul mare de energie etc. Din aceste cauze, aparatele cilindrice nu mai sînt folosite aproape de loc.

Dezavantajele aparatelor cilindrice pot fi înlăturate, într-o anumită măsură, folosind camere mecanice de clorurare, cu funcționare continuă și cu etaje, puse în exploatare pentru prima dată în anul 1917. Camerele cu etaje, deși prezintă o serie de dezavantaje (volum mare al construcției, investiții relativ mari etc.), sînt actualmente aparatele cele mai utilizate. Avantajele acestor aparate față de cele cilindrice constau în funcționarea îndelungată a camerelor, în consumul mai redus de energie electrică, în deservirea mai comodă; capacitatea lor de producție este mai mare și se obține o clorură de var cu un conținut mai mare în clor activ. Aparatele pot funcționa cu gaze avînd orice conținut de clor, în limitele de la 10 pînă la 90%.

Schema de fabricare a clorurii de var, în camere cu funcționare continuă, este reprezentată în fig. 272. Varul, bine ars, este stins cu apă în aparatul *1*. Pulberea fină de var stins, care se formează, cu un conținut de minimum 90% $Ca(OH)_2$, de maximum 1% umiditate și de maximum 1% CaO, este trecută, cu ajutorul elevatoarelor *2*, pe ciurul *3*, în care se separă particulele de var mai mari, insuficient arse, și apoi în silozurile intermediare de rezervă *4*. In aceste silozuri ea se ține timp de 4—10 zile, pentru a căpăta o compoziție omogenă. Pulberea de var stins este transportată, cu ajutorul transportorului elicoidal *5* și al elevatorului *6*, în camera de clorurare *7*, în care, pe la partea inferioară, intră clorul gazos.

Camera de clorurare este asemănătoare — prin construcție — cu cuptorul mecanic cu etaje folosit la prăjirea piritelor (v. pag. 402). Ea este

alcătuită dintr-un turn de beton armat de formă octogonală (circular în interior), cu înălțimea utilă de 9,6 m și cu diametrul interior de 3,5—5,5 m. Fiecare cameră este împărțită în opt etaje — rafturi *8*, cu orificii în centru sau la periferie.

Pentru comoditatea deservirii și pentru economia de suprafață, camerele sînt reunite în grupe (blocuri) de cîte 4, 6, 8, 10, 12 bucăți etc. Prin toate etajele fiecărei camere, prin centru, trece un ax vertical de oțel *9*, care se rotește încet și care este înzestrat cu brațele *10* *). Rotirea axului cu brațe asigură atît amestecarea pulberii de var stins, pe etaje, cît și deplasarea ei de pe un etaj pe altul. În unele etaje, brațele deplasează pulberea de var de la centru spre periferie; în celelalte, deplasarea pulberii de var se realizează de la periferie spre centru. Toate părțile metalice din interiorul camerei sînt acoperite cu un lac de protecție împotriva coroziunii. Temperatura scăzută din camera de clorurare (maximum 35 °C) se reglează prin montarea, în despărțiturile dintre etaje, a unor serpentine prin care circulă apă rece sau o soluție de clorură de sodiu, răcită într-o instalație frigorifică separată.

Pulberea de var stins se trimite din siloz, pe etajul superior, prin alimentatorul automat *11*, iar clorul uscat, diluat cu aer (de preferință 30—60% Cl_2) intră în al doilea etaj de jos și circulă în sus, în contracurent.

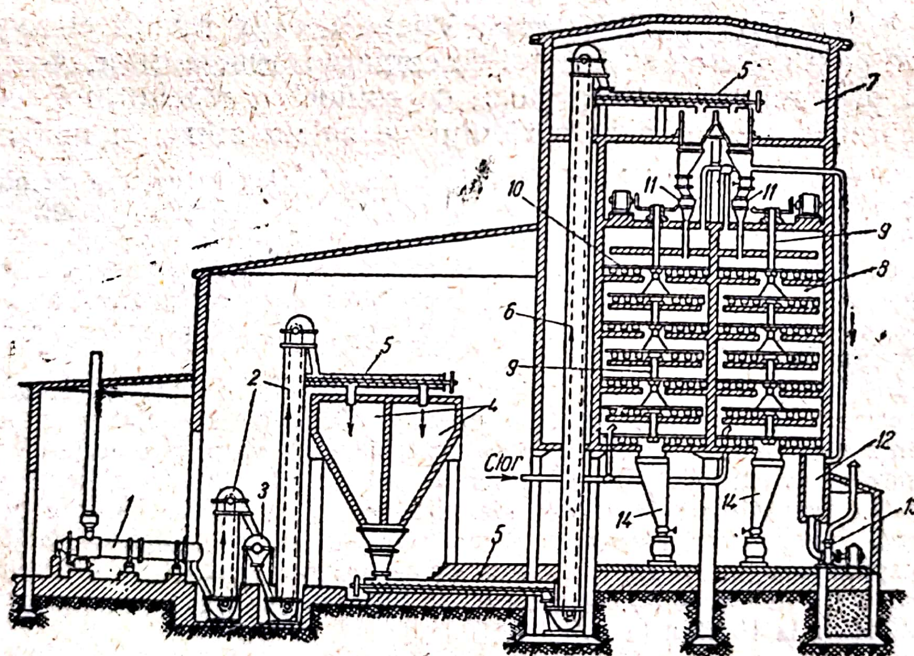


Fig. 272. Schema de fabricare a clorurii de var:

1 — aparat de stins varul; *2* și *6* — elevatoare; *3* — ciur; *4* — siloz pentru omogenizarea pulberii de var stins; *5* — transportoare elicoidale; *7* — cameră de clorurare; *8* — etaje; *9* — ax; *10* — brațe; *11* — alimentatoare automate; *12* — turn de spălare; *13* — exhaustor; *14* — silozuri pentru clorura de var finită.

Gazele evacuate, care conțin o cantitate mică de clor neabsorbit (0,1—0,3% Cl_2), înainte de a fi evacuate în atmosferă se curăță de clor, trecîndu-le prin turnul de spălare *12*, stropit cu lapte de var. În unele fabrici, în locul laptelui de var se folosește soluție de hidroxid de sodiu (22% NaOH); se obține astfel un produs valoros, hipocloritul de sodiu (cu

*) În prezent, au început să se utilizeze brațe din mase plastice (faolit).

un conţinut de 15% clor activ), care se utilizează la fabricarea mătăsii artificiale.

Aspirarea gazelor prin camerele de clorurare şi prin turnul de spălare se asigură cu ajutorul exhaustorului *13*, care creează un vid redus în întreaga instalaţie; clorura de var finită se introduce în silozurile *14*, de unde se încarcă în butoaie.

Consumurile specifice aproximative pentru 1 t de clorură de var conţinînd 35% clor activ sînt următoarele:

Var nestins (exprimat în CaO 100%), t	0,5
Clor (100%), t	0,36
Apă, m³	20
Energie electrică, kWh	27

Calitatea clorurii de var trebuie să corespundă unor anumite condiţii tehnice. Conţinutul în clor activ, în funcţie de calitate, variază între 28 şi 36%. Umiditatea admisibilă este de maximum 10%.

In afară de camerele mecanice descrise, de fabricare a clorurii de var, unele fabrici au început să utilizeze aparate de alt tip. Unul dintre aceste aparate este compus din cilindri rotativi înclinaţi, cu lungimea de 20 m, răciţi în exterior cu apă (în aceşti cilindri, clorul gazos şi hidroxidul de calciu circulă în contracurent). Alte tipuri constau din aparate cu transportor elicoidal de construcţie specială etc.

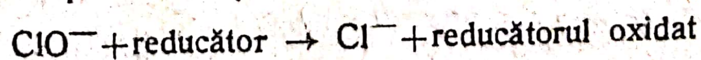
In unele întreprinderi, fabricarea unei cloruri de var care se deosebeşte printr-o stabilitate mare şi printr-un conţinut mai mare în clor se realizează prin clorurarea pulberii de hidroxid de calciu, în suspensie în tetraclorură de carbon. In procesul de clorurare, clorura de var cristalizează, iar tetraclorura de carbon se distilă în vid şi se reîntoarce în proces. Produsul finit, care conţine 38—40% clor activ, are o stabilitate mare. Afară de aceasta, s-au propus şi alte procedee de fabricare a clorurii de var stabile; clorura de var obţinută prin unul din aceste procedee, conţinînd circa 30% clor activ şi pînă la 10% umiditate, se usucă, în stare de suspensie, cu un curent de aer cald. In acest caz, pierderea totală de clor activ nu depăşeşte 1%, deoarece procesul de uscare durează în total cîteva secunde; umiditatea produsului finit scade la 0,3—0,5%, iar conţinutul în clor activ se măreşte, corespunzător, la 36—37%. Se poate obţine o clorură de var de calitate superioară şi stabilă, prin uscarea în vid a clorurii de var obişnuite, prin uscarea în talere rotative încălzite, prin care se suflă un curent de aer cald, cum şi prin alte procedee. In acest caz, umiditatea produsului finit nu depăşeşte 0,1—0,2%. Dezavantajele acestor procedee de uscare a clorurii de var constau în consumul mare de energie electrică, pentru încălzirea aerului.

Clorura de var se ambalează în butoaie de lemn, cu capacitatea de 50 pînă la 275 l; de asemenea, la cererea consumatorilor, şi în alte ambalaje care permit închiderea ermetică şi asigură rezistenţa. Ambalajul umplut trebuie închis imediat. Nu se admite păstrarea împreună cu clorura de var, în aceeaşi încăpere, a produselor alimentare, a substanţelor explozive şi inflamabile, a uleiurilor de uns, a obiectelor metalice şi a buteliilor cu gaze comprimate.

Soluţii de înălbire

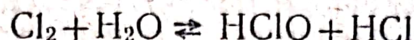
Soluţiile de înălbire constau din soluţii de săruri de calciu sau de sodiu ale acidului hipocloros.

Soluţiile de înălbire (sau de decolorare) sînt folosite în cantităţi mari în industria textilă, pentru decolorarea ţesăturilor. Decolorarea se bazează pe oxidarea diferitelor impurităţi (care sînt, de obicei, substanţe reducătoare), datorită proprietăţilor oxidante puternice ale anionului acidului hipocloros; schema procesului poate fi reprezentată sub forma:



$$ClO^{-} + \text{reducător} \rightarrow Cl^{-} + \text{reducătorul oxidat}$$

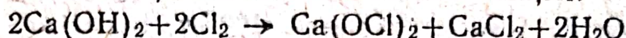
Prin reacția clorului cu umiditatea din țesătură se formează, de asemenea, acid hipocloros, conform reacției reversibile:



$$Cl_2+H_2O \rightleftarrows HClO+HCl$$

În prezent, soluțiile de înălbire se prepară în special prin procedeul chimic, care constă din trecerea clorului gazos prin soluții alcaline: $Ca(OH)_2$, NaOH sau Na_2CO_3.

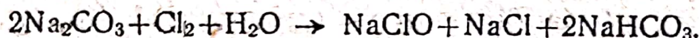
Reacția dintre laptele de var și clor are loc conform relației:



$$2Ca(OH)_2+2Cl_2 \rightarrow Ca(OCl)_2+CaCl_2+2H_2O$$

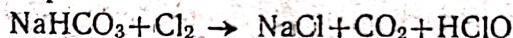
Reacția are loc la temperaturi sub 35 °C. In acest caz, soluția de hipoclorit de calciu obținută conține 2—10% clor activ. Dacă prin soluție se trece clor diluat, circulînd în contracurent, se poate renunța la răcire. Clorurarea se execută pînă aproape de dispariția reacției alcaline.

Soluțiile de hipoclorit de sodiu se obțin prin reacția dintre clor și o soluție de carbonat de sodiu:



$$2Na_2CO_3+Cl_2+H_2O \rightarrow NaClO+NaCl+2NaHCO_3.$$

Prin continuarea clorurării, carbonatul acid de sodiu se descompune cu degajare de bioxid de carbon și de acid hipocloros:

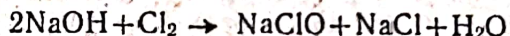


$$NaHCO_3+Cl_2 \rightarrow NaCl+CO_2+HClO$$

Bioxidul de carbon, care se degajă, descompune acidul hipocloros, formîndu-se acid clorhidric și oxigen.

Pentru a se evita descompunerea acidului hipocloros și formarea clorurii de sodiu, clorurarea carbonatului de sodiu se termină înainte de a începe degajarea bioxidului de carbon; în caz contrar, soluția obținută nu va fi stabilă (în ceea ce privește conținutul în clor activ).

La clorurarea hidroxidului de sodiu conform relației :



$$2NaOH+Cl_2 \rightarrow NaClO+NaCl+H_2O$$

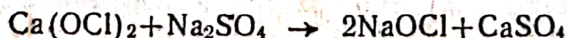
se obțin soluții de hipoclorit de sodiu care conțin circa 25% clor activ.

In cazul unei alcalinități excesive, soluțiile de hipoclorit de sodiu se pot păstra, în ambalaj corespunzător, pînă la 10 zile.

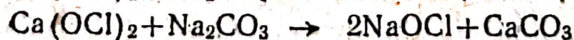
In condiții industriale, fabricarea soluțiilor de hipoclorit de sodiu cu conținut mare în clor activ se execută în rezervoare de beton, înzestrate cu serpentine, pentru răcirea soluțiilor, și cu agitatoare; amestecarea masei este necesară pentru a se evita supraîncălziri locale, care ar duce la descompunerea rapidă a produsului.

Pentru clorurare se folosește, de obicei, soluție 30% de hidroxid de sodiu. Absorbția clorului se face fie în rezervoare, fie în turnuri, cu circulația continuă a soluțiilor. Acest fel de lucru permite obținerea de soluții cu concentrația dorită.

In afară de procedeele indicate mai sus, soluțiile de hipoclorit de sodiu pot fi obținute și prin reacția de dublu schimb dintre hipocloritul de calciu și carbonatul de sodiu sau sulfatul de sodiu, conform relațiilor:



$$Ca(OCl)_2+Na_2SO_4 \rightarrow 2NaOCl+CaSO_4$$



$$Ca(OCl)_2+Na_2CO_3 \rightarrow 2NaOCl+CaCO_3$$

Actualmente, ca soluție decolorantă începe să se folosească din ce în ce mai mult *apa de clor*.

Fabricarea hipocloritului de calciu

In ultimii 10—20 ani se acordă o atenție deosebită fabricării hipocloritului de calciu solid și stabil, care este un produs ce conține 45—60% clor activ și chiar mai mult.

Proprietățile și utilizarea hipocloritului de calciu. Hipocloritul de calciu anhidru chimic pur, care corespunde formulei $Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OCl}{\diagdown OCl}$, posedă patru

echivalenţi oxidanţi, deoarece o moleculă a sa este echivalentă cu două molecule de clor activ; la recalcularea convenţională a conţinutului, în greutate, rezultă că hipocloritul de calciu pur trebuie să conţină, teoretic $\frac{4 \cdot 35,46}{143} \cdot 100 = 99,2\%$ clor activ (143 este greutatea moleculară a $Ca(OCl)_2$). Din apă, hipocloritul de calciu chimic pur cristalizează cu trei molecule de apă sub formă de $Ca(OCl)_2 \cdot 3H_2O$. Conţinutul în clor activ al acestui produs este de 72,6%.

Hipocloritul de calciu pur este insolubil în solvenţi organici, însă este, relativ, uşor solubil în apă. Produsul comercial nu este sarea pură de calciu a acidului hipocloros, deoarece el conţine totdeauna, într-o proporţie oarecare, diferite impurităţi. Cantitatea şi compoziţia impurităţilor variază în funcţie de procedeul de fabricare şi de calitatea materiei prime iniţiale (clorul şi varul stins).

In calităţile tehnice de hipoclorit de calciu, impurităţile obişnuite sînt: $CaCl_2$, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, SiO_2, $Ca(ClO_3)_2$ etc. Datorită prezenţei impurităţilor, calităţile tehnice de hipoclorit nu sînt complet solubile în apă, ci formează suspensii. Hipocloritul de calciu tehnic conţine circa 60% clor activ.

Hipocloritul de calciu este o pulbere albă, constînd din cristale fine, care miros puţin a clor. In funcţie de natura şi de caracterul ei chimic, acţiunea oxidantă şi clorurantă a hipocloritului de calciu este analogă clorurii de var, însă, datorită unui conţinut mai mare în clor activ, hipocloritul de calciu are o reactivitate mai mare.

Hipocloritul de calciu se utilizează la înălbirea celulozei, a pastei de hîrtie, la înălbirea ţesăturilor de bumbac şi lînă, la sterilizarea apelor potabile şi reziduale, la purificarea siropului de zahăr etc.

Hipocloritul de calciu prezintă o serie de avantaje faţă de clorura de var. Aceste avantaje se reduc, în special, la următoarele. Conţinutul în clor activ şi, deci, capacitatea lui de oxidare, este aproape de două ori mai mare decît cel al clorurii de var proaspăt fabricate. De aceea, hipocloritul de calciu este un agent energic de oxidare şi de clorurare.

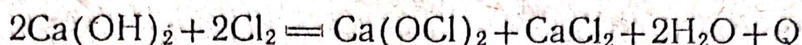
Clorura de var conţine 28—31% $CaCl_2$, iar hipocloritul de calciu tehnic — numai 5—7%, ceea ce îi reduce foarte mult higroscopicitatea. Umiditatea redusă a hipocloritului de calciu (1% şi chiar mai puţin) asigură marea lui stabilitate şi capacitatea de a putea fi păstrat în stare cristalizată (în formă de pulbere); de aceea, stabilitatea lui este de cîteva ori mai mare decît aceea a clorurii de var. In condiţii normale de păstrare, hipocloritul de calciu pierde, în cursul unui an, 1—2% din clorul său activ, în timp ce clorura de var, în condiţii similare, pierde 5—10%.

Hipocloritul de calciu este aproape complet solubil în apă; de aceea el dă uşor soluţii limpezi cu un conţinut mare în clor activ, pe cînd la dizolvarea clorurii de var în apă se obţine o suspensie, care, pe lîngă soluţia de hipoclorit de calciu, conţine şi o cantitate mare de hidroxid de calciu, în suspensie. Această suspensie se depune încet, iar obţinerea unor soluţii limpezi, de exemplu pentru înălbire, este îngreuiată.

Hipocloritul de calciu este mai uşor de transportat decît clorul lichid şi decît clorura de var. Pentru transportarea unei tone de clor activ, aflat în produsele clorurate de înălbire, se transportă şi un balast sub formă de impurităţi, cum şi ambalajul; pentru clorura de var, balastul este de 250—300%; pentru clor lichid, în butelii (ţinîndu-se seama şi de înapoierea buteliilor), balastul este de 100—200%, iar în cazul hipocloritului de calciu tehnic, numai de 60—90%.

Printre dezavantajele hipocloritului de calciu trebuie menţionat preţul său mare. Pînă în prezent, costul a 1 t de clor activ, sub forma de hipoclorit de calciu, este mai mare decît a 1 t de clor activ, sub formă de clorură de var. Cu toate acestea, producţia mondială de hipoclorit de calciu creşte din an în an.

Fabricarea hipocloritului de calciu. S-au propus o serie de procedee de fabricare a hipocloritului de calciu. Deosebirea principală a acestor procedee față de procedeul de fabricare a clorurii de var constă în aceea că nu se clorurează un material solid — var stins, în stare de pulbere — ci lapte de var; în acest caz se formează hipoclorit de calciu, conform relației:



$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O + Q$$

La sfîrșitul reacției hipocloritul de calciu se precipită, deoarece solubilitatea lui în sistemul respectiv este foarte mică. Precipitatul de $Ca(OCl)_2$, depus, se filtrează și se usucă. La prima vedere, acest procedeu pare simplu, însă, în practică, el decurge mai complicat.

Fabricarea pe scară industrială a hipocloriților de calciu a fost realizată numai după o minuțioasă cercetare teoretică a echilibrului sistemului cuaternar $Ca(OCl)_2$—$Ca(OH)_2$—$CaCl_2$—H_2O la temperaturile de la 20 pînă la 50 °C, cum și după determinarea domeniilor de existență și a condițiilor de formare a hipocloriților bazici de calciu $Ca(OCl)_2 \cdot 2Ca(OH)_2$ și $3Ca(OCl)_2 \cdot 2Ca(OH)_2 \cdot 2H_2O$ și a hipocloritului de calciu neutru $Ca(OCl)_2 \cdot 3H_2O$. În aceste trei săruri, cantitatea de apă de hidratare crește de la zero pînă la trei molecule de apă pentru o moleculă de hipoclorit.

Hipocloritul bibazic de calciu $Ca(OCl)_2 \cdot 2Ca(OH)_2$ se formează direct în procesul de clorurare a laptelui de var cu un conținut de 400—600 g $Ca(OH)_2$/l. La microscop, cristalele de $Ca(OCl)_2 \cdot 2Ca(OH)_2$ se prezintă sub formă de lamele hexagonale. Pentru obținerea unor asemenea cristale, procesul se conduce la o temperatură de peste 20 °C, fără suprasaturarea soluțiilor. Produsul $Ca(OCl)_2 \cdot 2Ca(OH)_2$ este de 2,5 ori mai puțin solubil decît $Ca(OCl)_2 \cdot 3H_2O$, la un conținut identic în $CaCl_2$ al soluției; de aceea, el poate fi separat, relativ ușor, de soluția mamă. Teoretic, $Ca(OCl)_2 \cdot 2Ca(OH)_2$ trebuie să conțină 49% clor activ; practic, însă, după centrifugare și uscare, el conține circa 45%.

Compoziția aproximativă (în %) a hipocloritului de calciu bibazic, uscat, este:

$Ca(OCl)_2$	45	$CaCl_2$	4
$Ca(OH)_2$	47	$CaCO_3$	3
		H_2O (prin diferență)	1

Din cauza conținutului mare în $Ca(OH)_2$ liber, în unele cazuri hipocloritul bibazic de calciu $Ca(OCl)_2 \cdot 2Ca(OH)_2$ nu poate fi folosit în industrie.

Un interes mult mai mare îl reprezintă hipocloritul 2/3 bazic de calciu $3Ca(OCl)_2 \cdot 2Ca(OH)_2 \cdot 2H_2O$, care se formează direct în cursul clorurării suspensiei de $Ca(OCl)_2 \cdot 2Ca(OH)_2$.

Pentru obținerea unor cristale mari de $3Ca(OCl)_2 \cdot 2Ca(OH)_2 \cdot 2H_2O$, procesul se conduce la temperaturi de peste 35 °C. Cristalele se prezintă sub formă de ace ascuțite, în majoritatea cazurilor cu contururi neregulate.

Conținutul teoretic în clor activ al hipocloritului macrocristalin $3Ca(OCl)_2 \cdot 2Ca(OH)_2 \cdot 2H_2O$ este de 70%. În practică, în urma hidratării, conținutul său în clor activ este puțin mai mic.

Compoziția aproximativă (în %) a produsului stors este următoarea:

$Ca(OCl)_2$	57,2	$CaCl_2$	2,2
$Ca(OH)_2$	18,5	$CaCO_3$	3,5

Hipocloritul de calciu neutru $Ca(OCl)_2 \cdot 3H_2O$ se formează în cursul clorurării directe a suspensiei de $Ca(OCl)_2 \cdot 2Ca(OH)_2$ pînă aproape de obținerea unui mediu neutru. Cristalele de hipoclorit de calciu neutru se prezintă sub formă de lamele mici și subțiri, tetragonale, cu colțurile rotunjite; mărimea acestor cristale este de maximum 0,2—0,5 mm.

Reacția de clorurare a laptelui de var are loc cu degajare de căldură. De aceea, clorurarea se face sub răcire și amestecare continuă, pentru a se evita supraîncălziri locale.

Procesul tehnologic. Fabricarea hipocloriților de calciu solizi se compune din următoarele operații principale: arderea calcarului, obținerea pulberii de var stins, de calitate superioară, prepararea laptelui de var cu clorurarea lui ulterioară, centrifugarea masei clorurate și uscarea ei, măcinarea și ambalarea produsului finit.

Fabricarea hipocloriților de calciu solizi este îndeajuns de complicată, în special în ceea ce privește filtrarea și uscarea. De aceea, utilizarea lor este rațională în special în acele domenii în care produsul se folosește sub formă solidă și cînd, pentru anumite motive, el trebuie păstrat un timp mai îndelungat. În acele cazuri, însă, cînd pentru utilizarea hipocloriților este necesară dizolvarea lor în apă, sînt preferabile soluțiile obținute direct prin saturarea alcaliilor cu clor.

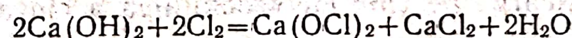
Hipocloritul de calciu se transportă și se păstrează în butoaie de oțel închise ermetic.

Fabricarea cloratului de potasiu

O cantitate foarte mare de clor gazos se utilizează la fabricarea cloraților de potasiu, de sodiu etc., care se obțin prin clorurarea soluțiilor alcaline. Aceste săruri pot fi fabricate, de asemenea, pe cale electrochimică.

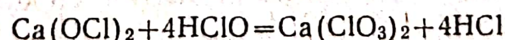
Procedeele electrochimice de fabricare a cloraților sînt descrise la pag. 624. Dintre clorați, au mare importanță clorații de sodiu și de potasiu. Cloratul de potasiu (sarea Bertholet) se utilizează în industria explozivilor și a coloranților, a chibriturilor, în medicină etc.

Procedeul chimic de fabricare a cloratului de potasiu constă în următoarele. Laptele de var se supune clorurării, obținîndu-se hipoclorit de calciu în soluție:



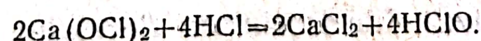
$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$

Prin continuarea clorurării, acidul hipocloros, care se formează la hidroliza clorului, oxidează hipocloritul la clorat:



$$Ca(OCl)_2 + 4HClO = Ca(ClO_3)_2 + 4HCl$$

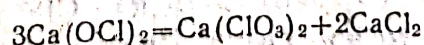
Acidul clorhidric format, intrînd în reacție cu hipocloritul de calciu, îl transformă în clorură de calciu, cu formarea, concomitentă, de acid hipocloros:



$$2Ca(OCl)_2 + 4HCl = 2CaCl_2 + 4HClO.$$

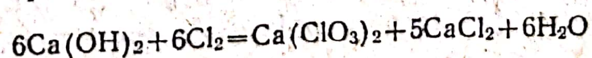
Acidul hipocloros format oxidează o nouă cantitate de $Ca(OCl)_2$ și procesul continuă, pînă cînd tot hipocloritul de calciu este transformat în clorat. Așadar, acidul hipocloros nu se consumă pentru formarea cloratului, ci este numai un transportor al oxigenului.

A doua etapă a procesului se exprimă prin relația totală:



$$3Ca(OCl)_2 = Ca(ClO_3)_2 + 2CaCl_2$$

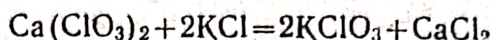
Relația completă a procesului de formare a cloratului de calciu, prin clorurarea laptelui de var, este:



$$6Ca(OH)_2 + 6Cl_2 = Ca(ClO_3)_2 + 5CaCl_2 + 6H_2O$$

Din această relație rezultă că la clorurare se transformă în hipoclorit numai a șasea parte din alcalii, iar 5/6 se transformă în clorură. Prin aceasta se explică nerentabilitatea fabricării directe a cloratului de potasiu prin clorurarea hidroxidului de potasiu, deoarece în felul acesta 83% din hidroxidul de potasiu, cu preț de cost mare, se transformă în clorură de potasiu. De aceea, în practică, se preferă înlocuirea hidroxidului de potasiu, care este scump, prin hidroxid de calciu, mai ieftin.

Hipocloritul de calciu, care se formează în soluție, se transformă, printr-o reacție de dublu schimb cu clorura de potasiu, în clorat de potasiu:



$$Ca(ClO_3)_2+2KCl=2KClO_3+CaCl_2$$

După răcirea soluției, se separă cristalele de clorat de potasiu, care se filtrează și se usucă. Deoarece cloratul de potasiu uscat este exploziv, în special în prezența substanțelor organice, operația de uscare se face cu observarea unor măsuri de precauție deosebite.

Produsul finit conține circa 99% $KClO_3$ (exprimat în raport cu substanța uscată).

Pentru 1 t de clorat de potasiu se consumă circa:

Clor (100%), t	2,1
Va nestins (CaO, 94%), t	1,7
Clorură de potasiu (98%), t	0,85

Deșeurile de clorură de potasiu (exprimate în KCl 100%) sînt de circa 3 t.

Cloratul de potasiu se ambalează în butoaie de lemn, în lăzi, sau în butoaie de placaj, căptușite cu hîrtie; produsul de calitate superioară se introduce în pungi de pînză sau de hîrtie din celuloză sulfat, care, apoi, se ambalează în ambalaje de lemn.

5. OXIDAREA ELECTROCHIMICĂ

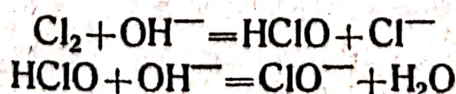
Fabricarea unei serii de oxidanți anorganici, foarte importanți, ca: oxiclorurile, compușii peroxidici, permanganatul de potasiu etc., se bazează pe reacțiile de oxido-reducere care au loc la electroliză. Toți acești compuși se obțin prin oxidare electrochimică, la anod. Produși organici ca azobenzenul, iodoformul, benzidina, și anorganici, ca hidrosulfitul de sodiu etc., se obțin pe cale electro-chimică, prin reducere, la catod.

Fabricarea pe cale electrochimică a cloraților

Fabricarea industrială a cloraților de potasiu și de sodiu prin oxidarea anodică a clorurii corespunzătoare a fost realizată în anul 1887, adică înainte de a se fi realizat electroliza clorurilor cu scopul obținerii clorului și a alcaliilor.

Avantajele procedeului electrochimic constau în simplitatea și în comoditatea fabricației, în lipsa deșeurilor, în folosirea ca materie primă numai a clorurilor etc.

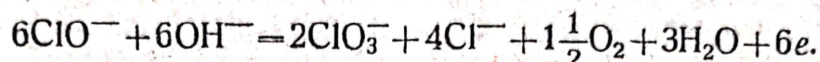
Procesul de electrosinteză. Electrosinteza cloratului de sodiu $NaClO_3$ se realizează în două trepte: 1) prepararea hipocloritului de sodiu NaClO; 2) oxidarea anodică a NaClO la $NaClO_3$. Hipocloritul de sodiu se formează la electroliza clorurii de sodiu în electrolizori fără diafragmă, prin reacția dintre clorul care se degajă la anod și alcaliile de la catod:



$$Cl_2+OH^-=HClO+Cl^-$$
$$HClO+OH^-=ClO^-+H_2O$$

Ionii ClO^- din soluțiile n/1, slab alcaline, de hipoclorit de sodiu și de clorură de sodiu se descarcă la potențiale mult mai joase ale anodului

decît ionii Cl^-. De aceea, chiar la concentrații foarte mici de NaClO, la anod începe descărcarea simultană a ionilor Cl^- și ClO^-. La descărcare, ionii ClO^- se oxidează într-un grad mai mare, cu formarea de ioni ClO_3^- și de oxigen liber:



$$6ClO^- + 6OH^- = 2ClO_3^- + 4Cl^- + 1\frac{1}{2}O_2 + 3H_2O + 6e.$$

Datorită acestui fapt, hipocloritul de sodiu se acumulează în soluție numai pînă la o anumită limită, care depinde de condițiile de electroliză. La atingerea unui conținut constant (de echilibru) în NaClO, în soluție începe să se formeze numai $NaClO_3$.

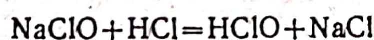
Randamentul teoretic în curent al $NaOCl_3$, la electroliza unei soluții neutre de NaCl, într-un electrolizor cu anozi netezi de platină, este de 66,67%. Dacă se folosesc, însă, anozi de grafit sau de magnetit, randamentul de clorat de sodiu este mai scăzut.

Influența materialului din care este confecționat anodul este legată de supratensiunea diferită a oxigenului, care, în special la magnetit, este mai joasă, ceea ce are ca urmare faptul că oxigenul, care se degajă datorită descărcării ionilor OH^-, se află în cantitate mai mare pe acest material decît pe altele. In afară de aceasta, pe magnetit are loc descompunerea NaClO conform relației:



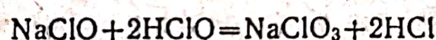
$$2ClO^- \rightarrow 2Cl^- + O_2.$$

La obținerea cloratului, pentru mărirea randamentului în curent este rațional ca electroliza să fie condusă în mediu slab acid și la temperatură înaltă. In mediu alcalin, electroliza decurge cu un randament și mai mic, deoarece la anod, în afară de procesul principal de descărcare a ionilor ClO^-, se produce și descărcarea ionilor OH^-. Adăugînd electrolitului acid clorhidric, acesta din urmă va înlocui acidul hipocloros din hipocloritul de sodiu:



$$NaClO + HCl = HClO + NaCl$$

iar acidul hipocloros liber va oxida NaClO la $NaClO_3$:



$$NaClO + 2HClO = NaClO_3 + 2HCl$$

Acidul clorhidric, care se formează în acest caz, va reacționa cu noi cantități de hipoclorit de sodiu. Viteza de oxidare a NaClO se mărește cu ridicarea temperaturii. Astfel, cînd se ridică temperatura de la 20 la 80 °C, viteza reacției de oxidare crește de 100 de ori.

Fabricarea pe cale electrochimică a cloraților se face în electrolizori fără diafragmă. Pentru a se evita reducerea hipocloriților la catod (iar, în cazul catozilor de oțel, pentru a se evita și reducerea cloraților), în soluție se adaugă 4—10 g de cromat de sodiu sau de potasiu, la litru. În acest caz, la catodul de oțel se formează o peliculă de oxid de crom, care împiedică reducerea.

La electroliza, într-un electrolizor cu anozi de platină, a unei soluții acide, cu adăugare de cromat, la temperatura de 75...80 °C, randamentul în curent este de 92—95%. Prin înlocuirea anozilor de platină cu alții, mult mai ieftini, de grafit, randamentul în curent scade, fiind de 85—90%.

Soluțiile de clorură care se supun electrolizei trebuie să fie neapărat purificate de ionii Ca^{++}, SO_4^{--}, Mg^{++}. Conținutul în clorură de sodiu al soluției care se supune electrolizei este de circa 300 g/l, iar cel în clorură de potasiu este de 240—250 g/l.

Electroliza clorurii de potasiu se conduce pînă cînd conținutul în $KClO_3$ ajunge 150—200 g/l, după care soluția se evacuează din electrolizor; prin răcire, se separă $KClO_3$ cristalizat. După ce soluția mamă a fost saturată cu o porțiune proaspătă de soluție purificată de clorură de potasiu, ea este reîntoarsă în proces. Pe măsura impurificării soluției mame, ea se reînnoiește periodic.

La fabricarea cloratului de sodiu prin procedeul electrolitic, se supune electrolizei o soluție cu un conținut de circa 300 g NaCl/l. Datorită marei solubilități a cloratului de sodiu, procesul se continuă pînă cînd în soluție, la 40...45 °C, se află circa 500g $NaClO_3$/l.

Pentru mărirea vitezei reacţiei de formare a $NaClO_3$, este logic să se lucreze cu „concentraţii de curent" joase, adică, cu raporturi mari între volumul electrolitului şi intensitatea de curent care trece prin el. Pentru realizarea unor randamente bune în curent, conţinutul în NaClO trebuie să fie cît mai redus, iar aciditatea trebuie să fie astfel, încît viteza de transformare a NaClO în $NaClO_3$ să fie cea mai mare. Această condiţie se asigură prin raportul, dintre NaClO şi acidul liber, egal cu 1 : 2, ceea ce corespunde unui pH=6—7. Deoarece în cursul electrolizei acidul se consumă (ca urmare a degajării unei părţi oarecare de clor gazos) trebuie să se adauge, periodic, acid proaspăt, în picături.

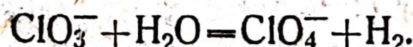
Electrolizorii. Pentru a se obţine pe cale electrochimică clorat de sodiu (de potasiu), se folosesc electrolizori de diferite tipuri, care funcţionează atît periodic, cît şi continuu. Electrolizorii care funcţionează periodic se umplu cu soluţia de sare şi electroliza se conduce pînă cînd se obţine o soluţie saturată de clorat, după care acesta din urmă se scurge din electrolizor şi se trece la cristalizare. În timpul funcţionării electrolizorului, conductibilitatea soluţiei se poate reduce, datorită evaporării apei; pentru evitarea acestei situaţii, în electrolizor se adaogă periodic soluţie de clorură, astfel încît soluţia să aibă un conţinut de minimum 125 g de clorură/l.

In electrolizorii care funcţionează în mod continuu, soluţia de sare trece succesiv prin cîţiva electrolizori montaţi în cascadă. Soluţia este trecută cu o astfel de viteză, încît, din ultimul electrolizor, electrolitul să curgă cu conţinutul necesar de clorat. Uneori, pentru a se obţine o soluţie concentrată, electrolitul este circulat de cîteva ori prin cascadă, saturîndu-se astfel complet cu clorură de sodiu. Electrolizorii cu funcţionare continuă sînt de preferat, din cauza deservirii lor mai simple.

Pentru fabricarea cloratului de sodiu se utilizează de obicei electrolizori cilindrici cu electrozi verticali.

Electrolizorul cilindric constă dintr-un corp de oţel cu diametrul de 825 mm şi cu înălţimea de 1 800 mm. In capacul de azbociment (eternit) sînt fixaţi 24 electrozi de grafit cu secţiunea de 50×50 mm şi cu înălţimea de 900 mm. Drept catod servesc pereţii electrolizorului şi serpentina de oţel (pentru răcirea electrolitului), montată în mijlocul electrolizorului. Sarcina electrolizorului este de circa 1 000 A, iar temperatura de electroliză este de 40 . . . 45 °C. Randamentul în curent este de 83—86%. Electrolizorul este alimentat cu o soluţie conţinînd 300 g NaCl/l. La pornirea electrolizei, tensiunea în electrolizor este de 3,1 V, iar la sfîrşitul ei, cînd conţinutul în $NaClO_3$ ajunge la circa 500 g/l şi conţinutul în NaCl a scăzut la 125 g/l, tensiunea se ridică la 3,5—3,6 V. Consumul de energie electrică este de circa 6 000 kWh pentru 1 t de $NaClO_3$.

Percloraţii. Sărurile acidului percloric (percloraţii) se obţin de obicei prin oxidarea electrochimică a cloraţilor conform relaţiei totale



$$ClO_3^- + H_2O = ClO_4^- + H_2.$$

Electrolizorii pentru obţinerea pe cale electrochimică a percloraţilor sînt de construcţie similară cu electrolizorii pentru fabricarea cloraţilor. Se supune electrolizei o soluţie concentrată de clorat de sodiu (600—700 g $NaClO_3$/l) cu temperatura de 30 . . . 35 °C. La sfîrşitul procesului, electrolitul conţine 900—1 000 g $NaClO_4$/l.

Pentru a se obţine un potenţial anodic înalt, se folosesc în mod exclusiv anozi din platină netedă şi o densitate de curent de la 3 000 pînă la 7 000 A/m² şi chiar mai mare. Catozii folosiţi sînt din oţel şi din nichel. Tensiunea în electrolizor este de circa 5,3 V, iar densitatea de curent la catod — circa 1 500 A/m². Randamentul în curent este de 85—90%. Electrolizorii se montează în cascadă.

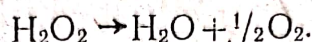
Soluţia de perclorat de sodiu obţinută se neutralizează cu carbonat de sodiu şi se evaporă într-un aparat cu simplu efect, pînă la un conţinut de 1 300—1 350 g $NaClO_4$/l. La răcirea soluţiei, cristalizează percloratul de sodiu solid; cristalele depuse se filtrează din soluţia mamă şi se usucă într-un curent de aer cald.

Prin reacţia de dublu schimb dintre percloratul de sodiu şi clorura de potasiu sau de amoniu se obţine perclorat de potasiu sau de amoniu, care sînt utilizaţi în cantităţi mari în pirotehnie şi în fotografie.

Fabricarea pe cale electrochimică a compuşilor peroxidici

Prin procedeul electrochimic se obţin o serie de compuşi peroxidici — săruri ale acizilor persulfuric, percarbonic, perboric. Dintre aceşti compuşi, persulfaţii de potasiu şi de amoniu au o mare importanţă practică, deoarece se utilizează ca produse intermediare la fabricarea apei oxigenate *).

Apa oxigenată este un oxidant puternic şi, în acelaşi timp, posedă puternice proprietăţi reducătoare. Procesul de oxidare cu apă oxigenată are loc în trei etape. Ecuaţia totală a acestui proces are aspectul următor:



$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + {}^1/_2 O_2.$$

Capacitatea de oxidare a apei oxigenate este utilizată foarte mult la decolorarea diferitelor materiale. Avantajele apei oxigenate, faţă de ceilalţi oxidanţi utilizaţi la decolorare, constau în faptul că, la descompunerea ei, în timpul procesului de oxidare nu se formează produse secundare, care să distrugă sau să impurifice, într-o măsură oarecare, materialul prelucrat. Apa oxigenată este, relativ, ieftină şi poate fi obţinută sub formă de soluţii foarte concentrate (85—90%), stabile şi pure, care pot fi transportate la distanţe foarte mari şi păstrate timp îndelungat în condiţii sigure. Industria textilă consumă cantităţi mari de apă oxigenată, ca agent decolorant; în cazul acesta, apa oxigenată a înlocuit aproape complet celelalte substanţe decolorante, printre care şi agenţii cu caracter reducător (bioxidul de sulf, sulfitul şi tiosulfatul de sodiu). Soluţiile alcaline de apă oxigenată se utilizează la înălbirea ţesăturilor fine şi scumpe de bumbac, de lînă şi de mătase, cum şi a blănurilor, a fildeşului, a pieilor etc. Ea se utilizează, de asemenea, la conservarea anumitor produse alimentare, la dezinfectare, la realizarea unor reacţii de oxidare (de exemplu, la sinteza coloranţilor şi la fabricarea produselor farmaceutice) şi în calitate de catalizator la reacţiile de polimerizare.

Procesul de fabricare a acidului persulfuric şi a sărurilor sale. Acidul persulfuric $H_2S_2O_8$ se obţine prin electroliza unei soluţii de acid sulfuric (500 g H_2SO_4/l) într-un electrolizor cu diafragmă poroasă; se foloseşte un anod de platină netedă şi un catod de plumb. Electroliza se conduce cu o mare densitate anodică de curent, de obicei 0,6—1 A/cm². Ca material pentru conductoarele de curent şi pentru fixarea rigidă a platinei se utilizează aluminiul. Catodul este format, adeseori, din ţevile de plumb prin care trece apa pentru răcirea electrolitului. Pentru a se evita descompunerea acidului persulfuric şi desfăşurarea altor reacţii secundare, electroliza se efectuează la temperatură scăzută (10 ... 15 °C).

Diafragma se montează pentru a preveni difuzarea anolitului spre catod, fapt care ar avea ca rezultat reducerea produselor anodice. De obicei, diafragma se confecţionează din material ceramic poros, sau din fibre artificiale. În ultimul timp s-au propus diafragme poroase din mase plastice, care se caracterizează printr-o stabilitate chimică mare.

---

*) În trecut, apa oxigenată se obţinea prin tratarea peroxidului de bariu cu acid sulfuric, conform reacţiei



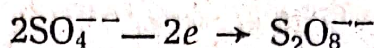
$$BaO_2 + H_2SO_4 \rightarrow H_2O_2 + BaSO_4$$

sau prin acţiunea acidului fluorhidric asupra peroxidului de sodiu:



$$Na_2O_2 + 2HF \rightarrow H_2O_2 + 2NaF.$$

Mecanismul de formare la anod a acidului persulfuric, cum și a sărurilor lui, adică, în general, a ionului $S_2O_8^{--}$, pînă în prezent nu este încă lămurit complét. Totuși, independent de acest fapt, procesul anodic total poate fi reprezentat în modul următor



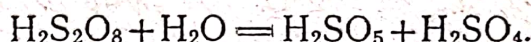
$$2SO_4^{--} - 2e \rightarrow S_2O_8^{--}$$

Deoarece la catod se separă hidrogen, întregul proces se poate reprezenta astfel:



$$2H_2SO_4 = H_2S_2O_8 + H_2.$$

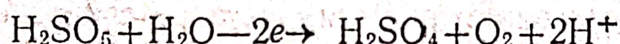
Fabricarea acidului persulfuric prin electroliza soluțiilor de acid sulfuric se complică prin aceea că au loc procese nedorite de hidroliză a acidului persulfuric, cu formarea de acid monopersulfuric:



$$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_5 + H_2SO_4.$$

Formarea acidului monopersulfuric se intensifică la ridicarea concentrației acidului sulfuric supus electrolizei.

Acidul monopersulfuric se poate descompune la anod cu degajare de oxigen și cu formare de acid sulfuric:



$$H_2SO_5 + H_2O - 2e \rightarrow H_2SO_4 + O_2 + 2H^+$$

Formarea acestuia nu este dorită, nu numai pentru că prin descompunerea acidului monopersulfuric se degajă oxigen, ci și pentru că prin aceasta se produce depolarizația anodului. Scăderea potențialului anodului duce la micșorarea randamentului de acid persulfuric. Cantitatea de acid monopersulfuric se mărește cu ridicarea conținutului în $H_2S_2O_8$; de aceea, acesta din urmă se poate acumula numai pînă la o anumită limită. De exemplu, electroliza unei soluții conținînd 500 g de H_2SO_4/l duce la acumularea în electrolit a 250 g de $H_2S_2O_8$/l. După aceea, electrolitul este supus hidrolizei, pentru separarea apei oxigenate, care se distilă și se captează, iar reziduul din cazanul de distilare se reîntoarce în electrolizor. Cantități relativ mici de acid monopersulfuric provoacă o scădere foarte mare a randamentului de acid persulfuric (sau a sărurilor lui). De exemplu, prin oxidarea la anod a unei soluții saturate de Na_2SO_4, randamentul de $Na_2S_2O_8$ este de 70%, însă dacă se adaugă 1% H_2SO_5, el scade la 45%. De aici rezultă că, conținutul în acid monopersulfuric, în comparație cu concentrația acidului persulfuric, trebuie menținut cît mai scăzut posibil. Acest lucru se asigură prin mărirea densității de curent, fapt care favorizează formarea acidului persulfuric. Conținutul în acid monopersulfuric se poate reduce, de asemenea, prin adăugarea în electrolit a unor cantități mici de acid clorhidric sau sulfuros, care contribuie la descompunerea acidului.

Randamentul în curent al acidului persulfuric depinde foarte mult de concentrația acidului sulfuric. Randamentul maxim în curent, celelalte condiții rămînînd identice, se realizează la un conținut al soluției de circa 50% H_2SO_4; în cazul unor concentrații mai mari, sau mai mici, ale acidului sulfuric, randamentul în curent scade.

Dacă se respectă condițiile optime, randamentul în curent al acidului persulfuric este, în medie, de 45%. Randamentul în curent poate fi mărit

foarte mult dacă se supun electrolizei soluţii de sulfat de amoniu sau de potasiu, şi nu de acid sulfuric liber.

La electroliza soluţiilor cu conţinut variabil în acid sulfuric liber şi în sulfat de amoniu (temperatura 6...9 °C, durata electrolizei 30 min) s-au obţinut datele indicate în tabela 41.

Tabela 41

Variaţia randamentului în curent, în funcţie de compoziţia electrolitului şi de densitatea de curent

Compoziţia electrolitului		Randamentul în curent, %		
H_2SO_4	$(NH_4)_2SO_4$	0,1 A/cm²	0,5 A/cm²	1,0 A/cm²
400	0	1,7	15,3	28,5
240	160	16,2	55,3	59,6
80	320	47,3	75,3	79,0
0	400	53,1	81,7	84,9

Din tabela 41 rezultă că randamentul maxim în curent (84,9%) se realizează la electroliza unei soluţii neutre de sulfat de amoniu.

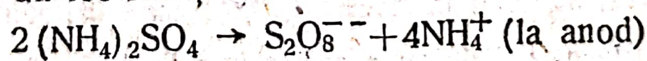
Dacă se supune electrolizei, fără diafragmă, o soluţie neutră de sulfat de amoniu, la anod se formează persulfat de amoniu, iar la catod — amoniac şi hidrogen, conform relaţiei:



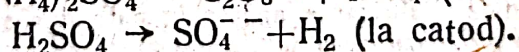
$$2(NH_4)_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2S_2O_8 + 2NH_3 + H_2.$$

La începutul electrolizei soluţiei neutre, anolitul devine acid, din cauza acumulării de ioni SO_4^{--}, transportaţi de curent, iar catolitul devine alcalin, ca urmare a descărcării ionilor H^+ şi a creşterii, în consecinţă, a concentraţiei ionilor OH^-. Alcalinitatea catolitului provoacă volatilizarea amoniacului, ceea ce are ca urmare micşorarea randamentului în curent a persulfatului de amoniu. Pentru mărirea randamentului în curent, se supun electrolizei soluţii acide de sulfaţi, utilizînd electrolizori cu diafragmă (datorită acestui fapt se micşorează reducerea, la catod, a persulfatului).

La electroliza soluţiei de sulfat de amoniu în electrolizor cu diafragmă, spaţiul anodic se umple cu sulfat de amoniu, iar cel catodic — cu acid sulfuric. În acest caz au loc reacţiile:



$$2(NH_4)_2SO_4 \rightarrow S_2O_8^{--} + 4NH_4^+ \text{ (la anod)}$$



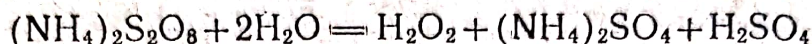
$$H_2SO_4 \rightarrow SO_4^{--} + H_2 \text{ (la catod)}.$$

Pe măsură ce are loc electroliza, spaţiul anodic se îmbogăţeşte, treptat, în ioni SO_4^{--}, care vin din spaţiul catodic, şi sărăceşte în ioni NH_4^+, deoarece doi din fiecare patru ioni NH_4^+ se combină, cu formarea de persulfat de amoniu, iar restul migrează în spaţiul catodic. Dimpotrivă, în spaţiul catodic se produce îmbogăţirea soluţiei în ioni NH^+ şi sărăcirea în ioni SO_4^{--}. Pentru menţinerea compoziţiei necesare a electrolitului, în spaţiul anodic se adaugă sulfat de amoniu, iar în spaţiul catodic soluţia epuizată se înlocuieşte, periodic, cu acid sulfuric proaspăt.

La electroliza cu diafragmă, randamentul în curent al persulfatului atinge 80%, iar tensiunea în electrolizor — aproximativ 7,5 V. Dacă se supune electrolizei o soluţie neutră de sulfat de amoniu, la care se adaugă circa 2% K_2CrO_4, se poate lucra şi fără diafragmă.

Electroliza unei soluții acide de sulfat de amoniu. În industrie se supun electrolizei, de obicei, soluții acide de sulfat de amoniu, în electrolizori cu diafragmă; persulfații se folosesc, în cea mai mare parte, la fabricarea apei oxigenate.

Procesul de electroliză se realizează continuu. Soluția acidă de sulfat de amoniu este trecută, la început, prin spațiul catodic, în care pierde acid, datorită descărcării ionilor hidrogen, apoi prin celulele anodice, în care se îmbogățește în persulfat de amoniu. Soluția obținută conform relației

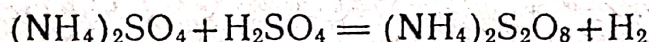


$$(NH_4)_2S_2O_8+2H_2O = H_2O_2+(NH_4)_2SO_4+H_2SO_4$$

se utilizează pentru a se separa din ea apa oxigenată.

Apa oxigenată se distilă în vid, iar soluția acidă, rămasă, se reîntoarce în spațiul catodic al electrolizorului.

Deoarece în electrolizor are loc un proces care se exprimă prin relația totală



$$(NH_4)_2SO_4+H_2SO_4 = (NH_4)_2S_2O_8+H_2$$

întregul proces de obținere a apei oxigenate poate fi exprimat prin relația:



$$2H_2O \rightarrow H_2O_2+H_2$$

adică, în mod teoretic, se consumă numai apă.

Electrolizorii. Pentru fabricarea acidului persulfuric și a sărurilor sale, prin oxidare electrochimică, se folosesc electrolizori de diferite tipuri. Ca anozi se utilizează platina netedă. Drept catozi se utilizează, de obicei, țevile de plumb, prin care circulă apa pentru răcirea electrolitului. Tensiunea în electrolizor este de 5—6 V. Densitatea de curent la anod este de 0,6—0,8 A/cm², iar la catod este de 0,02—0,03 A/cm². Sarcina electrolizorului este de 750 A și chiar mai mare.

Temperatura în electrolizor se menține la 20 °C. La fabricarea persulfatului de amoniu se utilizează o soluție 20—30% de sulfat de amoniu, conținînd acid sulfuric liber. Conținutul în acid sulfuric este de circa 1,3 mol la 1 mol de $(NH_4)_2S_2O_8$. La această aciditate, randamentul în curent este de 85—90%.

Electrolizorii se montează fie la același nivel, fie în cascadă, cînd, atît catolitul, cît și anolitul, trec prin electrolizor cu o viteză foarte mare.

Distilarea apei oxigenate. Fabricarea apei oxigenate din acid persulfuric și din sărurile sale se bazează pe hidroliza acestora, conform reacțiilor:



$$H_2S_2O_8+H_2O \rightleftarrows H_2SO_5+H_2SO_4$$



$$H_2SO_5+H_2O \rightleftarrows H_2SO_4+H_2O_2$$

Apa oxigenată, care se formează, se separă de celelalte substanțe, prin distilare. Pentru a se evita descompunerea apei oxigenate, lichidul se distilă cu o viteză foarte mare (pînă la 300 m/s), prin țevi lungi de plumb, încălzite cu abur indirect. Amestecul de vapori de apă și apă oxigenată trece în turnurile de condensare. Amestecul de vapori se condensează, formînd un lichid cu un conținut de 30—35% H_2O_2.

Avînd în vedere că acidul persulfuric se obține cu randamente mici în curent (pînă la 45%), consumul de energie electrică, la fabricarea apei oxigenate cu o concentrație de 35%, este destul de mare. Pentru scăderea consumului de energie electrică, în ultimii ani apa oxigenată a început să fie fabricată din persulfat de potasiu, care se formează prin reacția de dublu schimb dintre sulfatul acid de potasiu și persulfatul de amoniu. Apa oxigenată se mai obține și prin hidroliza și distilarea persulfatului de amoniu. La

distilarea unei soluţii 24% de persulfat de amoniu, în evaporatoare tubulare de plumb, se formează vapori de apă oxigenată, din care, prin condensare fracţionată, se formează o soluţie 35% de apă oxigenată. Dintr-o soluţie 28% de apă oxigenată se obţine, în evaporatoare, o apă oxigenată cu concentraţia de 50%. La fabricarea apei oxigenate din persulfaţi, consumul de energie electrică pentru 1 t de apă oxigenată 35% scade foarte mult, datorită randamentului în curent mult mai mare (pînă la 80—85%, în loc de 45% la fabricarea din $H_2S_2O_8$), cum şi tensiunii mai mici din electrolizori.

In ultimul timp s-au realizat progrese importante în fabricarea apei oxigenate 80—90%, care se obţine din soluţia 35%.

BIBLIOGRAFIE

1. *B. A. Sass-Tissovski,* Fabricarea clorului, Gostehizdat, 1933.
2. *V. V. Stender,* Fabricarea electrolitică a clorului şi a alcaliilor. ONTI, Himteoret, 1935.
3. *V. G. Homiakov, V. P. Maşoveţ, L. L. Kuzmin,* Tehnologia industriilor electrochimice, Editura Tehnică, 1953.
4. *N. A. Izagarîşev, C. V. Gorbacev,* Curs de electrochimie teoretică, Goshimizdat, 1951.
5. Apa oxigenată şi compuşii peroxidici. Sub redacţia lui *M. V. Pozin,* Goshimizdat, 1951.

CAPITOLUL XIX

ELECTROLIZA SUBSTANȚELOR TOPITE

O ramură specială a industriei electrochimice este fabricarea metalelor ușoare și a unor elemente (de exemplu fluorul) prin electroliza topiturilor.

1. BAZELE FIZICO-CHIMICE ALE ELECTROLIZEI TOPITURILOR

Metalele alcaline, alcalino-pămîntoase și aluminiul, nu pot fi separate prin electroliza soluțiilor apoase. Ele se obțin prin electroliza mediilor care nu conțin ioni hidrogen. Astfel de electroliți sînt sărurile anhidre, hidroxizii, sau amestecurile de săruri și oxizi, în stare topită.

Bazele începuturilor electrochimiei mediilor topite au fost puse de către experiențele lui Davy și Faraday, în primul sfert al veacului al XIX-lea, iar apariția procedeului de electroliză a topiturilor datează din anul 1860. De atunci s-au studiat intens și s-au asimilat procedeele industriale de fabricare a sodiului, a magneziului și a aluminiului, prin electroliza mediilor în stare topită. In U.R.S.S., cercetările științifice aprofundate ale lui P. P. Fedotiev, cum și ale altor chimiști și metalurgiști sovietici, au contribuit cu succes la dezvoltarea industriei aluminiului și a magneziului.

La electroliza mediilor în stare topită, ca și la electroliza soluțiilor apoase, se utilizează curent electric continuu de joasă tensiune. Pentru realizarea directă a procesului de electroliză este folosită numai o parte din energia electrică consumată, iar cea mai mare parte a ei este transformată, de obicei, în căldură, necesară pentru topirea substanțelor sau pentru menținerea lor în stare topită. De aceea, la fabricarea electrolitică a metalelor ușoare se consumă o cantitate mare de energie electrică.

La electroliza substanțelor topite sînt aplicabile aceleași reguli fundamentale ca și la electroliza soluțiilor apoase de săruri. Și aici se observă o succesiune anumită a separării ionilor care se descarcă, în raport cu temperatura dată.

Totuși, ca urmare a faptului că electroliza sărurilor topite are loc în absența apei și la temperaturi înalte, nu poate exista o analogie deplină între electroliza topiturilor și aceea a soluțiilor apoase.

Randamentul în curent. Deosebirile principale dintre electroliza sărurilor topite și electroliza soluțiilor apoase sînt următoarele: conductibilitatea electrică a electroliților în stare topită este mai mare decît aceea a soluțiilor apoase, însă randamentul în curent este, de obicei, mai mic. Astfel, randamentul catodic în curent, la fabricarea sodiului metalic prin electroliza hidroxidului de sodiu topit, este de 50—55%. La fabricarea magneziului metalic prin electroliza clorurii de magneziu topite, randamentul catodic în curent este de 75—80% etc. Randamentele mici în curent au ca urmare: 1) pierderi din metalul depus pe catod, datorită formării unei ceți

metalice; 2) descărcarea simultană pe catod a altor cationi, cu potențiale apropiate de descărcare; 3) dizolvarea parțială a metalului separat la catod, în electrolit etc.

La densități de curent relativ mari, randamentul în curent, la anod, este, practic, egal cu randamentul în curent la catod. La densități de curent mai mici, randamentul la catod este mai mic decît cel la anod, datorită faptului că, în aceste condiții, pierderile de metal sînt mai mari, din cauza oxidării cu oxigenul din aer.

Randamentul în curent se micșorează cu ridicarea temperaturii; de aceea, electroliza se execută la temperaturi cît mai joase posibil. Dacă sarea care se supune electrolizei are un punct de topire relativ înalt, pentru scăderea acestuia se adaugă o altă sare. Ca adaos trebuie aleasă o sare al cărei cation este mai electronegativ decît metalul care trebuie separat prin electroliză.

La electroliza sărurilor topite, la catod se separă adeseori hidrogen, iar la anod — oxigen. Formarea acestor gaze se explică prin prezența în topitură a unei mici cantități de apă, care nu a fost complet îndepărtată la deshidratarea sării, sau a fost absorbită din aer, și prin potențialul mai mic de descompunere al apei în comparație cu potențialul de descompunere al sării. Pe măsură ce apa se îndepărtează din topitură, scade cantitatea de hidrogen și de oxigen care se degajă și sporește randamentul în curent la catod și la anod.

Efectul anodic. O particularitate a electrolizei sărurilor topite este efectul anodic, care constă în aceea că procesul normal al electrolizei este perturbat imediat, la mărirea bruscă a tensiunii în electrolizor (de 5—20 ori peste cea normală) și, în același timp, scade intensitatea curentului. Fenomenul efectului anodic este însoțit de formarea unor scîntei; degajarea de gaz la anod scade foarte mult. Efectul anodic are o influență negativă asupra mersului electrolizei; consumul de energie electrică se mărește, capacitatea de producție a electrolizorului scade, se produce o supraîncălzire puternică a electrolitului (o mare cantitate de energie electrică se transformă în energie termică), se perturbă regimul tehnologic normal etc. Efectul anodic este provocat de faptul că, la densități mari de curent la anozi, în special la cei de cărbune, se acumulează gaze care despart anozii de mediul lichid, printr-un strat rău conducător. Acest fapt împiedică trecerea normală a curentului, astfel că, în cazul unei tensiuni suficiente, în stratul gazos au loc descărcări sub formă de scîntei. Densitatea de curent la care se produce de obicei efectul anodic depinde de natura electrolitului și de temperatură, însă, în medie, poate fi considerată egală cu 4—5 A/cm^2 pentru cărbune și cu 7—8 A/cm^2 pentru grafit. Efectul anodic poate fi îndepărtat temporar, ridicînd anozii și amestecînd topitura, adică prin procedee care provoacă distrugerea peliculei de gaz care înconjoară anodul.

Procesele catodice. În funcție de raportul dintre punctul de topire al metalului și acela al electrolitului, metalul se separă la catod în stare lichidă sau solidă.

Dacă punctul de topire al electrolitului este mai jos decît punctul de topire al metalului, acesta din urmă se va depune în stare solidă, formînd un depozit spongios, afînat și puțin rezistent. De aceea, în majoritatea cazurilor, electroliza se execută în condiții care asigură depunerea metalului în stare lichidă.

Formarea aliajelor la catod. Aliajele se formează la catod atunci cînd se descarcă pe el, concomitent, mai multe metale, sau cînd metalul se separă pe un catod lichid, care formează un aliaj cu metalul depus. Această din urmă metodă se utilizează pentru obținerea aliajelor de metale alcaline și alcalino-pămîntoase cu plumbul, a aliajelor de magneziu cu aluminiul, cu zincul și cu cuprul etc.

Separarea electrolitică a metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase, din combinațiile lor topite, se produce mult mai ușor, pe un catod lichid dintr-un alt metal (de exemplu plumb), cu un randament mai mare în curent și la o tensiune mai mică decît pe un catod solid.

Consumul de energie. Tensiunea înaltă de descompunere a majorității sărurilor și valorile mici ale echivalenților chimici, la fabricarea pe cale electrolitică a metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase, determină consumul teoretic de energie electrică. Datorită randamentelor mici în curent, pierderilor de tensiune pentru învingerea rezistenței electrolitului, cum și consumului de căldură pentru încălzirea și menținerea electrolitului în stare topită, consumul total de energie la electroliza topiturilor întrece mult consumul de energie la electroliza soluțiilor apoase de săruri. Consumul de energie pentru obținerea a 1 t de sodiu, în funcție de condiții, este de 11 000—14 000 kWh, iar pentru 1 t de magneziu este de 16 000—22 000 kWh etc.

2. FABRICAREA ELECTROLITICĂ A SODIULUI

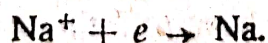
Sodiul metalic are utilizări variate. El este un reducător puternic, este utilizat la fabricarea peroxidului de sodiu (care este un oxidant energic și un agent de decolorare pentru lînă și mătase), la fabricarea amidurii de sodiu (utilizată la fabricarea a numeroase produse organice), la fabricarea cianurii de sodiu, cum și ca mediu de deshidratare. În metalurgie, sodiul se utilizează la reducerea oxizilor metalelor, ca zirconiu, titan, la aliajele babit etc.

Sodiul este un metal moale; are greutatea specifică 0,97 g/cm³ (la 20 °C); punctul de topire este de 97,5 °C, iar punctul de fierbere — de 880 °C.

În trecut, sodiul se fabrica prin calcinarea hidroxidului de sodiu cu cărbune. Astăzi, sodiul metalic se obține prin electroliza hidroxidului de sodiu topit, cu un adaos de circa 12% carbonat de sodiu, la 315 . . . 320 °C, sau prin electroliza la 610 . . . 650 °C a clorurii de sodiu, cu adăugarea de 25% NaF și de 12% KCl.

Electroliza hidroxidului de sodiu

La electroliza hidroxidului de sodiu pur, topit și lipsit de umiditate, pe electrozi se descarcă numai ionii Na^+ și ionii OH^-. Procesul catodic se reduce la separarea sodiului:



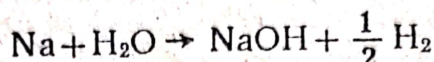
$$Na^+ + e \rightarrow Na.$$

La anod se descarcă ionii OH^-, cu degajarea de oxigen și cu formarea de apă:



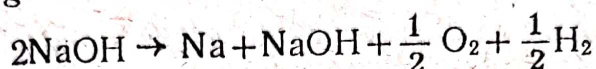
$$2OH^- - 2e \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + H_2O.$$

Apa nu poate fi îndepărtată imediat din electrolit și difuzează în spațiul catodic, unde, reacționînd cu metalul, formează hidroxid de sodiu și hidrogen, conform relației:



$$Na + H_2O \rightarrow NaOH + \frac{1}{2} H_2$$

Cu cît va reacționa cu apa o cantitate mai mare de sodiu, cu atît va fi mai mic randamentul în curent. Dacă toată apa de reacție va intra în reacție cu sodiul, randamentul în curent va reprezenta numai 50%, deoarece procesul va decurge conform relației totale



$$2NaOH \rightarrow Na + NaOH + \frac{1}{2} O_2 + \frac{1}{2} H_2$$

Hidroxidul de sodiu se deshidratează la 400 °C în decurs de cîteva ore. Peste această temperatură, hidroxidul de sodiu începe să reacționeze cu materialul din care este construit cazanul, cu formare de hidrogen, conform relației



$$2\,NaOH + Fe \rightarrow FeO + Na_2O + H_2$$

Deshidratarea se execută în cazane din fontă cenușie, aliată cu nichel și cu alte metale; se folosesc cazane încălzite cu foc sau pe cale electrică.

Electrolizori. Electroliza hidroxidului de sodiu se execută în electrolizori de oțel sau de fontă (fig. 273) cu catozi *2*, de nichel sau de cupru, în formă de bare, în jurul cărora sînt montați anozii cilindrici *3*, de nichel sau de oțel. Spațiile catodic și anodic sînt despărțite prin diafragma *4*, formată dintr-o sită deasă de oțel sau de nichel. Electrolizorii se umplu cu hidroxid de sodiu topit, deshidratat. Sodiul care se formează, a cărui greutate specifică este mai mică decît aceea a electrolitului, plutește deasupra și se adună în cilindrul *5*. El nu se aprinde aici, deoarece are suprafața acoperită cu o peliculă de hidroxid de sodiu. Din timp în timp, metalul se scoate din vas. Nivelul constant al hidroxidului de sodiu se menține prin adăugare de hidroxid de sodiu topit. După 2—3 săptămîni, electrolitul se reînoiește, deoarece el se impurifică intens cu sodă și cu alte corpuri străine. La pornirea electrolizorului și la golirea electrolitului epuizat se execută încălzirea lui electrică, din exterior. Acești electrolizori se construiesc pentru o sarcină de 2 500 A și chiar mai mare. În cazul desfășurării normale a electrolizei, tensiunea în electrolizor este de circa 5 V, randamentul în curent este de 40—60%, consumul de energie electrică pentru 1 t de sodiu — de 12 000—14 000 kWh, consumul de hidroxid de sodiu — de 3,2 kg, cel de carbonat de sodiu — de 0,15 kg. Densitatea de curent la anod este de 0,015 A/cm², iar la catod — de 0,02 A/cm².

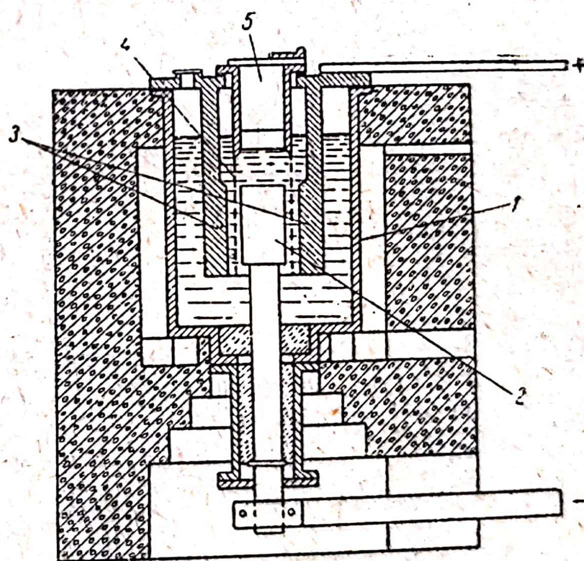


Fig. 273. Schema electrolizorului pentru electroliza hidroxidului de sodiu:
1 — electrolizor; *2* — catod; *3* — anod; *4* — diafragmă; *5* — colector pentru sodiu metalic

În exploatare sînt utilizați electrolizori mult mai puternici, cu sarcina de 5 000 pînă la 10 000 A și chiar mai mare. Tensiunea în acești electrolizori este de la 3,0—4,5 V, iar randamentul în curent este de 45—60%, pentru 1 t de sodiu consumîndu-se 11 000—12 000 kWh energie electrică. Cantitatea de electrolit din electrolizor este de 550 l. Din cauza pierderilor mari de căldură și a randamentului scăzut în curent, randamentul în funcție de energie, la fabricarea, sodiului metalic, este de circa 25%.

Electroliza clorurii de sodiu

Obținerea sodiului direct din clorură de sodiu topită prezintă un interes tehnic și economic foarte mare, deoarece aceasta este mult mai accesibilă și mai ieftină decît hidroxidul de sodiu.

Electrolizorul (fig. 274) este alcătuit din mantaua de oțel *1* cu căptușeală de cărămidă refractară. Anodul de grafit *2* este înconjurat de catodul de nichel *3*. Deasupra anodului este clopotul *4*, cu o țeavă pentru evacuarea clorului. Sub clopot este montată diafragma în formă de sită *5*, care înconjoară catodul. Sodiul metalic se acumulează în spațiul inelar și, datorită greutății specifice mai mici, trece, prin țeava *6*, în colectorul *7*. Sarea se încarcă prin gura de încărcare *8*. Electroliza se conduce la 610...650 °C.

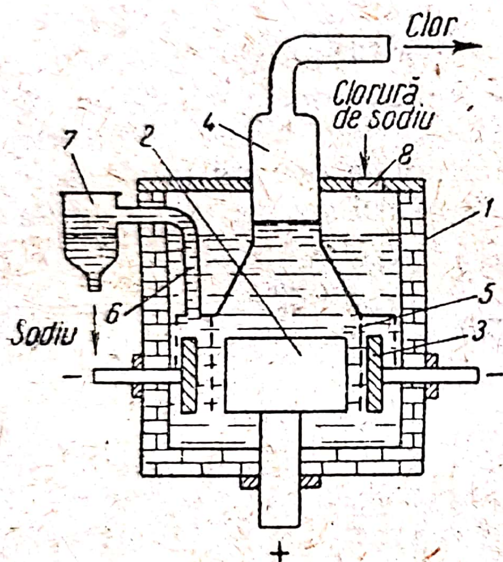


Fig. 274. Schema electrolizorului pentru electroliza clorurii de sodiu topite:
1 — manta de oțel căptușită cu cărămidă refractară; *2* — anod de grafit; *3* — catod inelar de nichel; *4* — clopot; *5* — diafragmă; *6* — țeavă pentru evacuarea sodiului metalic; *7* — colector de sodiu; *8* — gură de încărcare

Electrolizorii de acest tip se construiesc în prezent pentru o sarcină de 4 000 A; tensiunea în electrolizor este de 9—10 V, iar randamentul în curent — de 75%. Pentru 1 t de sodiu se consumă 14—15 kWh. Metalul obținut se rafinează de adaosurile de electrolit și de oxizi, prin retopire. Puritatea sodiului obținut este mai mare decît 99%.

Totuși, această metodă se folosește mai rar, deoarece electroliza trebuie condusă la o temperatură înaltă (circa 650 °C), ceea ce complică unele elemente de construcție ale aparaturii.

O mare parte din sodiul metalic obținut este folosit pentru prelucrarea sub formă de *peroxid de sodiu* Na_2O_2. Acest proces constă în oxidarea sodiului cu ajutorul oxigenului din aer, la temperatura de 300...350 °C. Aerul se supune unei purificări prealabile minuțioase, în ce privește umiditatea și bioxidul de carbon.

Peroxidul de sodiu este o substanță solidă, care conține circa 20% oxigen activ; se folosește ca oxidant energic. Peroxidul de sodiu absoarbe cu aviditate bioxidul de carbon și apa din aer, formînd carbonat de sodiu și hidroxid de sodiu.

Peroxizii de potasiu (K_2O_2, K_2O_3 și K_2O_4) au o utilizare practică foarte mică, datorită conținutului mai mic în oxigen activ decît peroxidul de sodiu, cum și datorită accesibilității mai reduse a potasiului metalic.

O utilizare practică, în calitate de oxidant activ, are și *peroxidul de bariu* BaO_2, care în trecut constituia materia primă pentru obținerea apei oxigenate și a oxigenului. Peroxidul de bariu se fabrică din oxid de bariu, prin oxidarea lui cu ajutorul oxigenului din

aer, la temperatura de 500...600 °C, în prezența unei cantități reduse de vapori de apă, drept catalizator, cum și prin oxidarea oxidului de bariu cu oxigen la presiune .

3. FABRICAREA ELECTROLITICĂ A MAGNEZIULUI

Magneziul este un metal ușor, de culoare albă argintie, cu greutatea specifică de 1,74 g/cm³ (la 20 °C); punctul de topire este de 651 °C, iar punctul de fierbere — de 1 110 °C. În aer, magneziul este stabil, însă în prezența umidității se acoperă cu o peliculă de oxid. Cu creșterea gradului de puritate a metalului, crește și stabilitatea lui chimică.

În stare pură, magneziul are o utilizare limitată. În general, el este utilizat sub formă de aliaje: pe bază de aluminiu (duraluminiu) și ca aliaje electron. Aliajele de magneziu sînt folosite foarte mult la construcția automobilelor și avioanelor, cum și în pirotehnie, sub formă de pulberi (în calitate de component al compozițiilor pentru artificii și a celor de aprindere). Cu aerul lichid, pulberile de magneziu explodează foarte puternic. Dezvoltarea industriei magneziului în U.R.S.S. se bazează în întregime pe realizările științei și ale tehnicii ruse și sovietice. Cercetări sistematice ale condițiilor de obținerea pe cale electrolitică a magneziului au fost începute în Rusia de către P. P. Fedotiev încă în anul 1914. În anul 1931 a fost pusă în exploatare fabrica experimentală de magneziu (OMЗ); curînd după aceea a început să funcționeze fabrica de magneziu pe bază de clorură de magneziu și apoi pe bază de carnalit $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$.

Magneziul se poate obține prin trei procedee: 1) electroliza clorurii de magneziu topite; 2) electroliza fluorurilor topite în care s-a dizolvat oxid de magneziu și 3) reducerea termică a oxidului de magneziu cu cărbune sau cu alți reducători (Si, Al, Fe-Si etc.), în cuptoare electrice, cu condensarea ulterioară a vaporilor de magneziu.

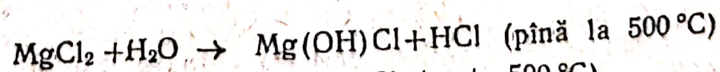
Materia primă pentru fabricarea magneziului. În prezent, procedeul principal de fabricație industrială a magneziului constă în electroliza unui amestec topit de clorură de magneziu anhidră și de clorură de potasiu.

Pentru fabricarea electrolitică a magneziului prezintă interes următoarele materii prime: clorură de magneziu naturală, carnalit, magnezit și dolomit.

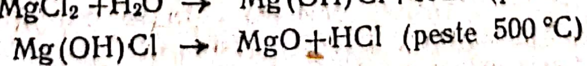
Clorura de magneziu, împreună cu alte săruri, se găsește în apa cîtorva lacuri. Ea se separă din aceste ape, care conțin pînă la 8% și uneori pînă la 16% $MgCl_2$, prin evaporare, sub forma de *bișofit* $MgCl_3 \cdot 6H_2O$ impurificat cu corpuri străine, care apoi se deshidratează.

Carnalitul $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ se întîlnește în multe zăcăminte, cu adaosuri de clorură de potasiu în exces, cum și de clorură de sodiu și de sulfați. După recristalizare, el se deshidratează.

La deshidratarea carnalitului și, în special, a bișofitului, au loc reacții de hidroliză a clorurii de magneziu:



$$MgCl_2 + H_2O \rightarrow Mg(OH)Cl + HCl \quad \text{(pînă la 500 °C)}$$



$$Mg(OH)Cl \rightarrow MgO + HCl \quad \text{(peste 500 °C)}$$

Pentru a se obține clorură de magneziu anhidră, este necesar să se creeze condiții care să reducă la minimum reacția de hidroliză. De aceea, deshidratarea carnalitului și a bișofitului se face în două trepte.

1. Se încălzește sarea, cu gaze de ardere, în cuptoare rotative, timp de 2—3 h, la 300...320 °C. La această temperatură se produce îndepărtarea apei, fără topirea sării.

Gradul de hidroliză a carnalitului nu trece de 12%, iar a bișofitului — de 15—20%. Conținutul în apă al carnalitului se aduce la 2—3%.

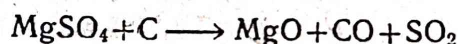
2. Carnalitul, parțial deshidratat, se topește în atmosferă de aer, în cuptoare electrice sau cu reverberație, la 700...800 °C, cu decantarea ulterioară a nămolului. În cazul cînd umiditatea materiei prime este de 2—3%, randamentul de carnalit anhidru este de 82% (91,5% raportat la $MgCl_2$). În cazul cînd umiditatea este mai mare, randamentul de sare scade în mod corespunzător. A doua treaptă de deshidratare a bișofitului se realizează adăugîndu-i-se clorură de potasiu, care inhibă hidroliza.

Din magnezit $MgCO_3$ și dolomit $xMgCO_3 \cdot yCaCO_3$ se obține oxidul de magneziu, care se poate utiliza direct la obținerea magneziului pe cale electrotermică; totuși, adeseori se clorurează. Clorurarea oxidului sau a oxiclorurii de magneziu (obținută prin calcinarea amestecului de MgO și de bișofit) se face în prezența pulberii de cocs, de cărbune sau de turbă. Se obține, astfel, clorură de magneziu anhidră.

Electroliza clorurii de magneziu. La electroliza carnalitului, electrolitul se menține în electrolizor pînă la sărăcirea la maximum în clorură de magneziu. Electrolitul uzat se evacuează periodic din electrolizor și se înlocuiește cu altul proaspăt. Electroliza clorurii de magneziu anhidre se execută, practic, fără înlocuirea electrolitului, adăugînd periodic în electrolizor clorură de magneziu anhidră proaspătă. Din punct de vedere electrochimic, între aceste procedee de electroliză nu există deosebiri esențiale, însă, din punct de vedere al consumului de energie termică, cel de-al doilea procedeu este mai economic.

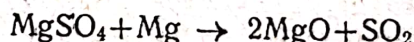
La electroliză la catod se descarcă ionul magneziu, iar la anod se degajă clor gazos.

Ținînd seama de punctul de topire al sării și al metalului, cum și de raportul greutăților lor specifice, procesul de electroliză se conduce la 700...720 °C. Pentru o separare mai bună a metalului, de electrolit, este rațional să se adauge pînă la 10% $BaCl_2$ și pînă la 1% CaF_2 sau NaF. Electrolitul, bine deshidratat, nu trebuie să conțină ioni SO_4^{--}, deoarece sulfatul de magneziu reacționează cu carbonul anodului, conform relației:



$$MgSO_4 + C \longrightarrow MgO + CO + SO_2$$

În afară de aceasta, sulfatul poate reacționa cu metalul:



$$MgSO_4 + Mg \rightarrow 2MgO + SO_2$$

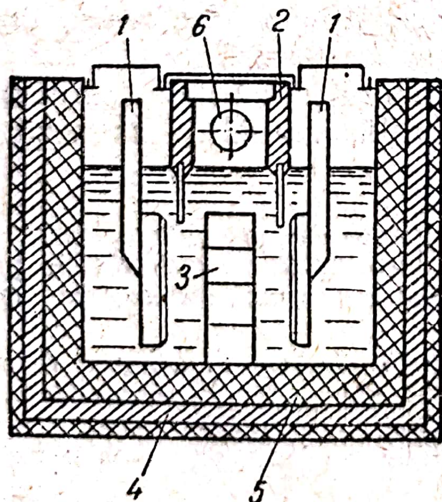


Fig. 275. Schema electrolizorului cu diafragmă, pentru electroliza carnalitului:
1 — catozi; *2* — diafragmă; *3* — anozi; *4* — izolare termică; *5* — căptușeală; *6* — ieșirea clorului

Oxidul de magneziu dispers, care se formează, acoperă picăturile de metal, împiedicînd separarea lui. Suspensia de MgO se îndepărtează prin decantare.

La utilizarea carnalitului ca electrolit, randamentul în curent este de 70—80%; dacă se lucrează cu un electrolit cu compoziție invariabilă, care conține 20—30% $MgCl_2$, și la un regim optim de electroliză, randamentul în curent atinge 90%.

Pentru economie de energie (obținerea unor randamente mari în curent) se utilizează densități de curent moderate, de la 0,5 pînă la 1,0 A/cm^2.

În fig. 275 este reprezentată schema electrolizorului cu diafragmă pentru electroliza carnalitului. Electrolizorul este alcătuit dintr-o carcasă de oțel, căptușită cu cărămidă refractară de calitate superioară. În centrul celulei (electrolizorii mari au patru-cinci celule) este fixat anodul de grafit *3*, alcătuit din bare de grafit care trec prin peretele lateral al electrolizorului (la unele tipuri de electrolizori, anozii ies în afară pe la partea superioară). Catozii *1*, confecționați din plăci masive de oțel, sînt astfel construiți, încît distanța dintre electrozi să fie reglabilă și să se poată face și curățirea lor. Între părțile superioare ale electrozilor sînt montate diafragmele din material ceramic *2*, care formează

camerele de colectare a clorului. Electrolitul proaspăt intră printr-un capăt al electrolizorului și iese prin capătul opus. Magneziul care se formează la catod, fiind mai ușor decît electrolitul, plutește pe suprafața acestuia și de aici este cules. Clorul se aspiră din camera anodică. În funcție de tipul electrolizorului și de condițiile electrolizei, conținutul în clor al gazului variază în limite largi, de la 10 pînă la 90%. Temperatura din electrolizor se reglează prin modificarea distanței dintre electrozi.

Reunind cîteva celule se obțin electrolizori foarte mari, calculați pentru o intensitate de curent pînă la 50 000 A și uneori chiar mai mare. Tensiunea în electrolizor este de 7—8,5 V; densitatea de curent este de 0,5—0,9 A/cm², iar randamentul în curent — de 70—80%.

Pentru 1 t de magneziu se consumă de la 16 000 pînă la 22 000 kWh (la un randament în curent de 70—80%) iar combustibil (convențional) 1,5 t în cazul $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ și 4,5 t în cazul carnalitului.

În ultimul timp a început să se fabrice magneziu în cuptoare electrice, prin reducerea oxidului de magneziu cu ferosiliciu sau cu silicoaluminiu.

Un interes foarte mare prezintă fabricarea electrolitică a aliajelor de magneziu, de exemplu, cu aluminiu. Un astfel de aliaj se poate obține folosind aluminiul drept catod.

Rafinarea magneziului. Magneziul cu puritatea de 97—98%, cules din electrolizor, este impurificat cu Na, K, Cl, Fe, S etc. Rafinarea se face prin retopirea magneziului brut, cu adăugare de fondanți, în creuzete de grafit sau în cuptoare electrice de oțel. Metalul se topește și se depune sub stratul de fondanți. Metalul rafinat se toarnă, printr-un sifon, în forme deschise sau în forme cilindrice închise.

Consumul de energie pentru retopire este de 1—2 kWh pentru 1 t de metal.

Un metal suficient de pur se obține prin sublimarea magneziului brut în cuptoare electrice în vid, sau în atmosferă de hidrogen, la 600 . . . 900 °C. Metalul obținut conține 99,96% Mg.

4. FABRICAREA ELECTROLITICA A FLUORULUI

Procedeele industriale de fabricare a fluorului elementar se bazează pe electroliza unui amestec alcătuit din fluorură de potasiu și acid fluorhidric. Temperatura la care se efectuează electroliza se stabilește în funcție de compoziția electrolitului. Astfel, electroliza unei topituri cu compoziția $KF \cdot HF$ se face la temperaturi pînă la 250 °C; a topiturii cu compoziția $KF \cdot 2HF$ se efectuează la temperaturi pînă la 100 °C. În condiții industriale, de obicei, se întrebuințează, după cît se pare, un electrolit conținînd 1 mol KF la 2 mol HF; electrolitul cu această compoziție se topește la 70 °C.

La un asemenea conținut în HF al electrolitului, se pot folosi oțeluri obișnuite, pentru confecționarea carcaselor electrolizorilor, a diafragmelor și a catozilor, anozii fiind din cărbune. La pornirea electrolizorilor, electrolitul trebuie încălzit, în prealabil, la 100 . . . 120 °C; ulterior, temperatura se menține la nivelul necesar, pe seama căldurii care se degajă la trecerea curentului electric prin electrolit.

Electrolizori. Construcția electrolizorilor pentru fabricarea fluorului are pe de o parte multe puncte comune cu electrolizorii pentru fabricarea clorului, iar pe de altă parte cu electrolizorii pentru electroliza apei.

Toxicitatea fluorului și activitatea lui chimică necesită materiale corespunzătoare pentru construcția aparaturii, etanșarea aparaturii și luarea măsurilor necesare de tehnică a securității. Analogia cu electrolizorii pentru electroliza apei constă în aceea că produsele care se obțin la anod și la catod sînt gaze, ceea ce face mai dificilă separarea lor și complică legăturile dintre aparate.

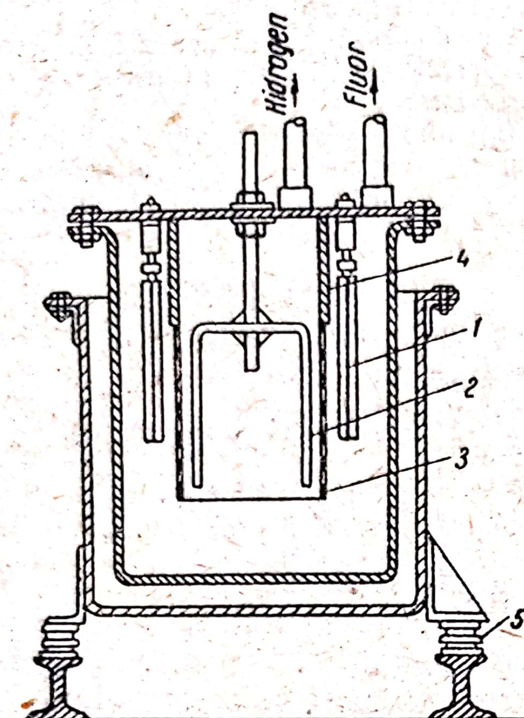


Fig. 276. Schema electrolizorului pentru fabricarea electrochimică a fluorului:
1 — anod; 2 — catod; 3 — diafragmă, 4 — perete despărțitor de care se fixează diafragma; 5 — izolator de porțelan

La electroliza unei soluții acide de KHF_2, la anod se degajă fluor, iar la catod hidrogen. Compoziția constantă a electrolitului se menține prin adăugarea periodică de acid fluorhidric în electrolizor.

Apariția efectului anodic (polarizația anodică) se evită prin menținerea unei densități de curent de circa 0,08 A/cm², prin respectarea unui regim corect de funcționare și prin folosirea unui electrolit care să nu conțină apă.

Fabricarea fluorului prin electroliza topiturilor compușilor fluorului se face în diferite tipuri de electrolizori. Unul din aceste tipuri de electrolizori pentru electroliza unei topituri de KF·2HF este reprezentat schematic în fig. 276. Corpul electrolizorului, mantaua de apă (pentru reglarea temperaturii) și catodul, sînt confecționați din oțel obișnuit. Produsele care se obțin la anod și la catod se separă prin diafragmă. Diafragma este o sită de cupru sau de oțel aliat, lipită cu argint de peretele despărțitor de oțel, în partea superioară a electrolizorului. Anozii de cărbune au forma cilindrică. Ei se racordează la bara anodică, cu ajutorul unei tije de cupru.

Electrolizorul poate funcționa la o sarcină pînă la 1 500 A, la o tensiune de 6—15 V. Randamentul în curent este pînă la 95%.

Regimul de funcționare. Pentru funcționarea normală a electrolizorilor este necesar: 1) să se îndepărteze complet apa din electrolit; 2) să se înlăture polarizația anodică; 3) conținutul în HF al electrolitului să fie minimum 37%.

Deshidratarea electrolitului se realizează prin prelucrarea preliminară pe cale electrolitică, utilizîndu-se anozi de nichel. Înlăturarea polarizației anodice se asigură adăugînd electrolitului 1—1,5% fluorură de litiu. La micșorarea sub 37% a conținutului în HF, fluorura de potasiu începe să cristalizeze și rezistența electrolitului crește foarte mult. Cristalizarea fluorurii de potasiu se evită prin adăugare de acid fluorhidric și prin amestecare.

Compoziția aproximativă a gazului (după separarea HF) (în %) este:

F_2	99	O_2	0,3—0,5
CO_2	0,12—0,14	N_2	0,1—0,4

Înainte de separarea acidului fluorhidric, gazul care se obține la anod conține 4—8% HF.

Avînd în vedere reactivitatea extrem de mare a fluorului, este preferabil ca acesta să fie prelucrat imediat la ieșirea lui din electrolizor, sau să fie supus lichefierii, prin răcire înaintată cu ajutorul azotului lichid.

Fluorul lichid se depozitează și se transportă în butelii de oțel sau de nichel.

Fluorul elementar se folosește pe scară din ce în ce mai largă la fluorurarea compușilor organici și la sinteza unei serii de substanțe organice.

BIBLIOGRAFIE

1. *P. P. Fedotiev,* Electroliza în metalurgie, nr. 2. Electroliza substanțelor topite, Goshimtehizdat, 1934.
2. *A. I. Beliaev,* Metalurgia metalelor ușoare, Metallurghizdat, 1944.
3. *P. A. Antipin , B. Artamonov, V. Barzakovski* și *I. Belozerski,* Electrochimia sărurilor topite, ONTI, 1937.
4. Chimia fluorului, Culegere de articole sub redacția lui *I. L. Knunianț,* Ed. pentru literatură străină, nr. 1, 1948, nr. 2, 1950.
5. *N. A. Izgarîșev, S. V. Gorbacev,* Curs de electrochimie teoretică, Goshimizdat, 1951.
6. *I. N. Plaksin, D. M. Juhtanov,* Hidrometalurgia, Metallurghizdat, 1949.
7. *I. V. Baimakov,* Electroliza în metalurgie, Metallurghizdat, Vol. I, 1939, Vol. II, 1944.

INDEX ALFABETIC

Responsabil de carte: Ing. Dumitrescu Ştefan
Tehnoredactor: Năstase Elena
Corector responsabil: Bernstein Mendel

Dat la cules 27.04.55. Bun de tipar 12.07.55. Hîrtie semivelină de 65 g/m², 70×100/16. Coli editoriale 60,1. Coli de tipar 41. Comanda T. 2585 A. 01506.
Indicele de clasificare pentru bibliotecile mari 54+66.
Indicele de clasificare pentru bibliotecile mici 54.

Tiparul executat sub comanda nr. 2707 la Intreprinderea Poligrafică Timişoara, str. Popa Şapcă 8. R. P. R.

ED. TEHNICĂ
(C)

2585

213

Lei 49,70

(Rămîne la cumpărător)

EDITURA TEHNICĂ
(C)

2585

213
S. I. Volfcovici
Tehnologia
chimică generală
vol. I.

Numărul din borderoul de casă al unității

Lei 49,70

(Rămîne la unitate)

EDITURA TEHNICĂ
(C)

2585

213
S. I. Volfcovici
Tehnologia
chimică generală
vol. I.

Numărul din borderoul de casă al unității

Lei 49,70

(Pentru centrul regional C. L. D. C.)

ERATĂ

Pag.:	Rîndul:	In loc de:	Se va citi:	Din vina
148	Tabela 6, coloana 3	0...600	500...600	Tipografiei

Tehnologie chimică generală